# (19)日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2003-84429 (P2003-84429A)

(43)公開日 平成15年3月19日(2003.3.19)

(51) Int.Cl.7		識別記号	FΙ			ゲービターで	(参考)
G03F	7/004	501	G03F	7/004	501	2 H	025
		512	•		512	5 E	314
	7/027	502		7/027	502		
H05K	3/28		H05K	3/28	I	)	
			審査請求	未請求	請求項の数36	OL (	全 21 頁)
(21)出願番号	·	特願2002-62849(P2002-62849)	(71)出願人		104 C株式会社		
(22)出顧日		平成14年3月8日(2002.3.8)	(72)発明者	東京都洋	地区芝大門 1 丁目	13番9号	
(31) 優先権主義 (32) 優先日	張番号	特顧2001-203518(P2001-203518) 平成13年7月4日(2001.7.4)	(12/5%914)	神奈川男	870 艮川崎市川崎区刊 朱式会社総合研学		
(33)優先権主	退国	日本 (JP)	(72)発明者		元之 艮川崎市川崎区千 朱式会社総合研究	• • • • • •	
			(74)代理人	1001187 弁理士			
·						最終	を頁に続く

### (54) 【発明の名称】 レジスト用硬化性難燃組成物およびその硬化物

### (57) 【要約】

【課題】 難燃性、可撓性、はんだ耐熱性、耐湿性、高温 信頼性に優れ、透明性も良好であり、特にFPC用のカ バーレイ、ソルダーレジスト等として好適なレジスト用 硬化性難燃組成物を提供することを課題とする。

【解決手段】硬化性プレポリマーを主体とするレジスト 用硬化性樹脂材料(例えばアクリル系モノマーに由来するエチレン性不飽和末端基を有する感光性プレポリマー (A)、前記(A)を除くエチレン性不飽和基を有する 化合物(B)、光重合開始剤(C)からなる光硬化性樹脂材料など)と、少なくとも水和金属化合物及び臭素化 エポキシ化合物を含む難燃性付与剤とを配合してレジスト用硬化性難燃組成物とする。

も4 敷料をよこるバフホ宝含 X 製容 数 ↑ 1 更 永 請 】 。财加路滧蕻

**頻際、松澤林韻樹掛小動用イスジム端前【&【更永龍】** 

【囲踊の氷龍指執】

イスマイる下と常識をよこる下声合きと(U) 廃草付卦 **惣譲び含う
砕合小ぐキホエ小素臭ひよさ
砕合小園金
麻木** きょうなや、5、将材間樹型小動用イスでく【「夏朱請】

。隊如路然難却小動用

掛小郵用イスでくの嫌晴3/1 厚永龍 ,るあ字科材間樹掛 小熨光、スな特は韻樹掛小動用イスジィs論【2更永請】

酬台小るで育る基环館不卦√√ マじぶつて<u></u>対光熱店前 , (A) ーマじぶつて<u></u>対光瀬るす - 許多基齢末麻酔不卦ベイキエる卡来由コーマくチ系へじ セマような少、な体材間樹掛小頭光端前【8更次需】 。唠玩路溦蘘

頭不型ベンモエの断るような少く基小ぐキホバカコ中 千代 I , 込(A)ーマじホソヤ 対光 憑 G 前【 4 更 永 請】 。対あ諸然類型小形用イスジンの雄ぽコ2更次請るでと 衛部をよごさなる(O) 廃於関合重光びよは 、(B)

ホバは、、な(A) ーマリホイヤ野米麹窟前【c) 更永齢】 。唠뉣雎繺韈掛沿動用イスや Vの遺馬⇒を育るする賞券をよることを持めるでいる。

ぐいの連届コトおおま8更水舗る卡と資料をとこるむず はらかイーマリセス (スタ) マチルエる卡声を基小ぐキ

マの海店313更水籠、&する敷料をとごをあず土以 3 サンファリレート化合物の固形分離価が10mgKOH く) ジキホエるも許多基ハジキホハはGi前【 8 更永 精】 。陝加路燃難却小颠用イス

Vの旋語ゴ4計六ま8更水酯、る卡と敷料をとこるあア 砂合かイーマリセT (セス) マセンセる卡声を基小ぐキ ホハス, な(A) ーマリホソヤ赳光劇馆前【7 更永詣】 。哗如路燚韈掛小壓用 1 不 2

3m03Ⅰ~3≒耐額公浜国の砂合か!──リセス(そ ストノインできずする基へぐキホハた店前【8更永齢】 。财损联缴粮业公则

。欧カ路燃羅州小頭用イスでマ KOH/gであることを特徴とする、請求項アに記載の

東宋譜、るする樹耕をもこむ含まも砂合かイーマリセヤ (セト) ンセッカる卡声を基小ジキホルカの干Us/H 終5、酸価が60mgKOH/g以上、150mgKO 合われーマリセア(セト)マゼロセる卡斉を基小ジを決 2mgKOH/g以上,60mgKOH/g未満のカル スイト副類 、スイト(A)一マじたいて對光熱店前【 6 更永精】

期出イスジンの簿品31 f 更多蘢るる字/将材間樹型/b 頭線 千事、な熔林部樹卦小頭用イスでく場前【01更水韻】 。磁気路熱薬掛小頭用イスジンの違語ごみれ去ま8

縣X 、海球特調樹型小動用イスでい場前【II更水譜】 。冰坂邸燃雞却小

小郵用イスやVの嫌ြい 「東水龍るめで将林間樹型小野

るです含多く熟慮合重燃く部膨對小動機【2.1更冷請】 性難燃組成物。

→ への満品がはれずバルの「「~」更未需るする激熱をよこ

。财政職機難到小壓用イス公

(5)

。对负路缴鞭

07

珍掛晶部状層 , 私做合小鳳金麻水馆前【7 I 更永詣】

更本舗るあず碑台小鰈イトせいをロイトへおうしまイト サハゼロイ トハる 下する くんこて 麻木 以間 層晶 詩 減し な

ニミハて小蟹水、、水砂合小園金麻水店前【 0 【 更朱龍】

。欧坂路滧靉卦小郠用イスでくの遺店コババディノの上し

~ I 更本語るする賞許をくこる&ウ土以 3 \ L O O b 粒

量際拠の部類代際の砂合小園金店水店前【3「更水精】

用イスジン語前, 私酬合小園金師本語前【81頁本書】  **京服機類型小郵用イスでくの歳店ごだれがでいの8Ⅰ~Ⅰ** 

マキホエ、AM会小マキホエ小素臭店前【9Ⅰ更水譜】 。欧坂路瀲鞿掛小頭用イスでいの嫌語コばれ でいの 7 I ~ I 更本 請る す 4 激 持 な く こ る い フ パ ち 合 語 確量買001~01√1%以高量置001 k は間間が必要を

Vの嫌品コレセスドヤンイの8 I~I 更本需るする資料をとご るペケ部樹やキホエ型Aハーしェススコムロてそイモの %量買09~0⊅量再含蒸臭,000,E~002量半

√じんて(そえ)ぐギホエ当言念の※量費03~08量 百合素臭、私献合小ぐキホエ小業臭店前【02更永精】 。陝城路線難掛小動用イスや

MO81~1単末龍るヤム賞替るよこるあで砂合かイー

買08~01 J 核马陪量買00 I 将材韻樹掛小動用イス でくば前、私献合かぐそれエ小素臭品前【12更永齢】 。砂坂路滧護型小颠用イスでくの遠島ごどれ手

VAOI2~I更永龍る卡ろ賞詩をよこむ含含婦合かバモ スエ嫋ンリコるち、私廃も付卦燃韈店前【22更永譜】 。郊丸路燃韃却小頭用イスジンの薄品コバがだい

○○2~1. 東本龍る卡と敷縛をよこるバブパを合語陪量

型が<br />
動用イスマイの<br />
舞品<br />
ゴ2.2<br />
更本<br />
請る<br />
あすの<br />
きの<br />
耐る 松子剤((の砂合かいで) 大部(じ品前【82頁本語】 。対象は激戦性と動用イスでくの遺話されれず

基苅香芸、私献合かハマスエ鑚くじ請前【42更本語】 。冰流路潋簸

でいの嫌属コ82計れまる2更未請るあずのよるで育者

のも2~2~取水龍る卡ろ敷砂をよこるバブパを合酒陪 量賣04~3.03次3陪量賣001将材間樹卦3)動用 イスペン 、私碌合かいモスエ剱ンリ語前【32更未詣】 。唠如路燃難却小動用イス

· s q m 0 0 0 , 0 0 5 ~ 0 0 6 次 類 排 【 8 2 更 次 請 】

の32~1更本請る下土登特をよこる名で(0°32) 8 02

。砂丸路燃雞掛外頭用イスでくの薄店ごどが下い

いずれかに記載のレジスト用硬化性難燃組成物。

【請求項27】請求項1~26のいずれかに記載のレジスト用硬化性難燃組成物が硬化したことを特徴とする硬化物。

【請求項28】請求項1~26のいずれかに記載のレジスト用硬化性難燃組成物と着色剤とを含有することを特徴とするインク。

【請求項29】請求項1~26のいずれかに記載のレジスト用硬化性難燃組成物または請求項28に記載のインクを、基板上に10~100 $\mu$ mの厚みで塗布した後、60℃~100℃の温度範囲で5分~30分間乾燥し、5~70 $\mu$ mの厚みとした後、露光および現像後、熱硬化させることを特徴とするレジスト用硬化性難燃組成物の硬化方法。

【請求項30】請求項1~26のいずれかに記載のレジスト用硬化性難燃組成物から形成された感光層を支持体上に有することを特徴とするドライフィルム。

【請求項31】支持体がポリエステルフィルムであることを特徴とする請求項30に記載のドライフィルム。

【請求項32】請求項1~26のいずれかに記載のレジスト用硬化性難燃組成物を支持体上に塗布し乾燥する感光層形成工程を有することを特徴とする感光性ドライフィルムの製造方法。

【請求項33】請求項1~26のいずれかに記載のレジスト用硬化性難燃組成物からなることを特徴とする絶縁保護被膜。

【請求項34】請求項33に記載の絶縁保護被膜を有することを特徴とするプリント配線基板。

【請求項35】請求項33に記載の絶縁保護被膜を有することを特徴とするフレキシブルブリント配線基板。

【請求項36】請求項30または31に記載の感光性ドライフィルムの感光層と基板とを貼合する貼合工程と、感光層を露光する露光工程と、露光工程後の現像工程と、感光層を熱硬化させる熱硬化工程を有することを特徴とするプリント配線基板の製造方法。

# 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、プリント配線板等の製造に使用される保護膜形成用のレジスト用硬化性難 燃組成物およびその用途に関する。

### [0002]

【従来の技術】プリント配線板の製造においては、従来より、エッチング時に使用されるレジスト、はんだ付け工程で使用されるソルダレジストなど、種々の基板保護手段が必要とされる。小型機器等に使用されるフィルム状のプリント配線板(フレキシブルプリント配線板;路称FPC)の製造過程においても、部品搭載のためのはんだ付け工程において無関係な配線を保護するためのソルダレジストが必要とされる。

【0003】このような基板の保護手段として、従来は 50 問題を考慮する必要がある。さらに、臭素化エポキシ樹

ポリイミドフィルムを所定の型に打ち抜いたものを積層するカバーレイ、または耐熱性材料で構成されたインクを印刷するカバーコートが用いられてきた。このカバーレイ、カバーコートは、はんだ付け後の配線の保護膜も兼ねており、はんだ付け時の耐熱性、絶縁性、基板の組み込み時の折り曲げでクラックが入らない可撓性が必要とされる。更に、電池駆動の機器以外に用いられるFPCに用いるには、難燃性も必要とされる。

【0004】ポリイミドフィルムを打ち抜いて形成されるカバーレイは上記の要求特性を満足しており、現在最も多く使用されているが、型抜きに高価な金型が必要なうえに、打ち抜いたフィルムを人手によって位置合わせ、張り合せするためさらに高コストになり、また、微細パターンの形成が困難であるという問題がある。また、カバーコートは、スクリーン印刷のため乾燥工程が必要とされことから製造コストが高くなり、作業性が悪いという問題がある。

【0005】これらの問題を解決する方法として、基板上に感光性樹脂組成物を液状で塗布しまたはフィルム状として貼付する方法が提案された。この方法によれば、 基板上に被膜を形成した後、写真技術によって露光、現像、加熱すれば微細パターンのカバーコートやカバーレイを容易に形成することができることから、従来種々の感光性樹脂組成物が開発されてきている。

【0006】しかし、従来の感光性樹脂組成物には、F PC用として要求されるこれら全ての特性を満足するも のはなかった。例えば、ノボラック型エポキシビニルエ ステル樹脂に多塩基酸無水物を付加反応させたプレポリ マー、光重合開始剤、希釈剤、エポキシ化合物からなる 30 感光性樹脂組成物が提案された(特公平1-54390 号公報)が、このものは耐熱性、絶縁性は良好であるも のの、可撓性がなくFPCには不適当であった。また、 エチレン性不飽和ジカルボン酸無水物およびエチレン性 不飽和コモノマーとから形成されるコポリマーとアミン との反応生成物である低分子量コポリマーと、カルボン 酸含有高分子量コポリマーとからなるバインダー系に、 アクリル化ウレタンモノマー成分、光開始剤およびブロ ックポリイソシアネート架橋剤を配合した感光性樹脂組 成物が提案された(特開平7-278492号公報) 40 が、このものは難燃性がなく、用途が限定されてしまう という問題があった。

【0007】感光性樹脂組成物に難燃性を付与する方法 としては、従来より臭素化エポキシ樹脂などのハロゲン 化物系難燃剤や、これに三酸化アンチモンなどの難燃助 剤を組み合わせてなる難燃剤系を用いる方法があった

(特開平9-325490号公報、特開平11-242 331号公報等)。しかし、これらの難燃剤系は、高温 環境における信頼性に劣る場合があり、またアンチモン 化合物を使用する際には樹脂の廃棄物処理について環境 問題を書席する必要がある。さらに、自素化工ポキン樹

るまで砂合か!―VリセT(セト) マモンせる卡声を基 。砂丸路燃難掛小頭用イスでVの

。游流路纖纖型小動用イ スペイの嫌話コ[4] はれま[8] 、るする樹井をとこ

株OH/s以上であることを特徴とする。[8] に記載 3m01な耐糖代洗園の融合かイーマリセヤ(セス)ぐ キホエるすする基小シキホハ女話前 [8] 【8100】

る すっくよし 合踊 金量 るれる 野 私 果 校 微 類 な 会 走 、 お 部

。式であれ頭間でいるでな難を判止し

Ç

ぶつ代十多撃基の卦燃類をよご格財ゴリ 、> 弱れ果成燃 難却がその小でスエ麵ンじ , th ( 宰蜂公号 7 0 9 I 7 S 一11平開新、婦公号102908-01平開新、婦公 号9 4 4 6 6 2 - 9 平開詩) るいフパゟ素墨き老式る卡 |用動まれデスエ鏑ンリアコ3廃燃಼類 , 亢一【8000】

**野多ムバトマイスジレガバ憂きご等型強計証高、地墨師** 「0009」このように、ひし規格による基準を満たす よりなきがなとこもか

類の準木高、灯膜祭本【題期る卡ろぐよし 英種な関経】 [0100] ふかりておま型な良がるなるち、〉なわり息容却のる

ひのうこる(4用の)配扱アン3等イスペリーをハン、トマ ー^ハなの用つ 4 子 3 特に F P C 用のかかる 下許さる對限茲な役員のころ、水憂さい掛離計監高、對 

よぶくこるで用動を除さ付計激難の放賂 事件,果結べし 情)意識、打る者即從本【呉手ののかる卡好預多題點】 [1100] ふるする觀點をよこるで掛場を とする。また、本発明は、上記レジスト用硬化性難燃組 **製糖含くこる支料患を砂気路燃難型小頭用イスジィるき** 

含ま砂合小ぐキホエ小茶臭ひよは砂合小園金麻木まち> なや、3/は結制樹型小頭用イスでい[1] 【2100】 る硬化物に関する。 なるべれ子びよは成魚路燃難型小動用イスでくるバゟ示 

。呦叔路媺骥卦小项用 イスジィる卡と覚許をよこる卡育含なと除き付担燃鞭む

**歌歌小鄭光、次禄詩韻樹野小葵田 / 木ぐく店前 [2]** 

深いじ々できょうなや、冷悸時間樹型小頭光端前[8]

ーマリホイで<u></u>
對光線底前 , (A) ーマリホイで對光 あるすする基端末の強不当
いいそれる
も来由
のーマく
き

☆31中千会 I , ※ (A) ーマリポッや対光線 店前 [4] 。欧筑路懋葉掛小頭用イスで4の雄ぽコイ[2]る卡4 (B)、および光重合開始剤(C)からなることを特徴

用イスでくの確認コ[8] るもろ燃料をろこで科む刊を

いぐキホハt , kt (A) ーマリポコヤ掛光> 臨館 [8]

。陝筑路燃難計小動用

イスペイの舞踊の「4」却立ま「8」を立る郷野をよこ るあで砂合小イーマリセス(セス) ジキホエるも首を基

3.量当ぐキホエ,、冰砂合小ぐキホエ小業臭品前[9 Ⅰ]

。陝海路繳鎮

。财热和战物。

。磷筑路微瓣盐小颠用!

。唠如路然鞭型小颠用

。对远路燃鞭却小题用

0ε

。対抗は微類型が動用イスでくの薄語が

<みれずい40 [71] ~ [1] るセと賞書をとこるいりてな を合語陪量買001~01√校式陪量買001将時間樹

。砂魚路燃類型小動用イスでくの準備ごがかずいの[8 I]~[I] る&で献合外爾イトサルゼロイトへおうし

**タイトサハゼロドトハる卡許会ン大ニて昨木ご間層晶誌** 蒸しなる登鄰品部氷圏、沈砕合小園金呼水場前 [7.1]

掛小動用イスジンの薄端がんが下いの[3 I]~[1]

▼小ヶ水、水砂合小園金店水店前 [8 I] 【8 I 0 0】

○ 4 私量燃吸の報網代燃の融合外圍金标水臨前 [8 I]

型の動用するですの講話があれずでの [81]~[1]

気は激難型小動用イスで√の簿話づ[1] るるで将材部

樹掛小郠燃, 海は林韻樹掛小駅用イスでく場前 [8 1]

スツィの練品コルもれずいの [11]~[1] るもと激辞 多くこる卡育含含く製鹼合重燃く調樹對小<u></u>動燃 [2 Ⅰ]

イスでvの遠端み[1] るあず将対部歯型小頭線X,社 将林龍樹掛小鄭用イスでい場前「エエ」【p100】

機嫌割割動用イスで√の嫌弱割 [1] るるず料材間樹掛

N) 動象千事 、冷冷林部樹掛が動用イスでくる前 [0 I]

レート化合物とを含むことを特徴とする。[3] または

リクア (ヤス) マタンカる卡首を基小シャホハカの下以

酸価が60mgKOH/g以上、150mgKOH/g

、3一番合わり(カス(カス) スタリャート化合物と、 KOH/g以上, 60mgKOH/g未補のカルボキシ

3m c ☆耐麴 、孜(A)ーマ U ホット 対光 熱 居 悄 [ 6 ]

イスペイの嫌罪の[7]、みずる厳勢をとこるあかる人

サリート化合物の固形分階価が5~150mgKOH

て(セト) ンセソウる卡斉を基ハジキホハカ店前 [8]

。砕丸踞燃難掛小動用イ木だくの鏞멺コ [4]

るもろ敷料をとこるバブバま含れ欺容数声[4I]

るあでムセンネヤマが顕木的オまへびよはムウニティ

。砂太路然難掛小動用イスやくの違語ごがかがでいる [ + I ] ~ [ I ] る卡と厳詩ならこるあで土以ョ\ l 0

00~3, 000、臭素含有量40~60質量%のテトラブロムビスフェノールA型エポキシ樹脂であることを特徴とする [1]~[18] のいずれかに記載のレジスト用硬化性難燃組成物。

[20] 前記臭素化エポキシ化合物が、臭素含有量30~60質量%の多官能エポキシ(メタ)アクリレート化合物であることを特徴とする[1]~[18]のいずれかに記載のレジスト用硬化性難燃組成物。

[21]前記臭素化エポキシ化合物が、前記レジスト用硬化性樹脂材料 100質量部に対し10~80質量部配合されていることを特徴とする[1]~[20]のいずれかに記載のレジスト用硬化性難燃組成物。

【0016】 [22] 前記難燃性付与剤が、さらにリン酸エステル化合物を含むことを特徴とする [1] ~ [21] のいずれかに記載のレジスト用硬化性難燃組成物。 [23] 前記リン酸エステル化合物のリン原子が5価の

[23] 前記リン酸エステル化合物のリン原子から働の ものである[22] に記載のレジスト用硬化性難燃組成 物。

[24]前記リン酸エステル化合物が、芳香族基を有するものである[22]または[23]に記載のレジスト用硬化性難燃組成物。

[25]前記リン酸エステル化合物が、レジスト用硬化性樹脂材料100質量部に対し0.5~40質量部配合されていることを特徴とする[21]~[24]のいずれかに記載のレジスト用硬化性難燃組成物。

[26] 粘度が500~500,000mPa・s (25°) であることを特徴とする [1] ~ [25] のいずれかに記載のレジスト用硬化性難燃組成物。

【0017】 [27] [1] ~ [26] のいずれかに記載のレジスト用硬化性難燃組成物が硬化したことを特徴 30とする硬化物。

[28] [1] ~ [26] のいずれかに記載のレジスト 用硬化性難燃組成物と着色剤とを含有することを特徴と するインク。

[29] [1]  $\sim$  [26] のいずれかに記載のレジスト 用硬化性難燃組成物または [28] に記載のインクを、 基板上に $10\sim100\mu$ mの厚みで塗布した後、60  $\sim$   $\sim$  100  $\sim$  0 の温度範囲で5  $\sim$  0 0 0 尚乾燥し、 $5\sim7$  0  $\mu$  mの厚みとした後、露光および現像後、熱硬化させることを特徴とするレジスト用硬化性難燃組成物の硬化 40 方法。

[30] [1] ~ [26] のいずれかに記載のレジスト 用硬化性難燃組成物から形成された感光層を支持体上に 有することを特徴とするドライフィルム。

[31] 支持体がポリエステルフィルムであることを特徴とする[30] に記載のドライフィルム。

【0018】 [32] [1] ~ [26] のいずれかに記載のレジスト用硬化性難燃組成物を支持体上に塗布し乾燥する感光層形成工程を有することを特徴とする感光性ドライフィルムの製造方法。

[33] [1] ~ [26] のいずれかに記載のレジスト 用硬化性難燃組成物からなることを特徴とする絶縁保護 被膜。

[34] [33] に記載の絶縁保護被膜を有することを 特徴とするプリント配線基板。

[35] [33] に記載の絶縁保護被膜を有することを 特徴とするフレキシブルプリント配線基板。

[36] [30] または [31] に記載の感光性ドライフィルムの感光層と基板とを貼合する貼合工程と、感光層を露光する露光工程と、露光工程後の現像工程と、感光層を熱硬化させる熱硬化工程を有することを特徴とするプリント配線基板の製造方法。

### [0019]

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。 本発明のレジスト用硬化性難燃組成物は、レジスト用硬 化性樹脂材料と難燃性付与剤とを含有してなる。

【0020】Ⅰ. レジスト用硬化性樹脂材料

本発明で用いられるレジスト用硬化性樹脂材料は、硬化性プレポリマーを主体とする。ここで、硬化性樹脂材料とは、光硬化性樹脂材料、電子線硬化性樹脂材料、X線硬化性樹脂材料、熱硬化性樹脂材料等、レジスト用樹脂材料として使用されているいずれの硬化性材料を使用することもできる。

#### (i)光硬化性樹脂材料

光硬化性樹脂材料としては、可視光、紫外線等により硬化しうるものであれば特に制限はないが、好ましくは、アクリル系モノマーに由来するエチレン性不飽和末端基を有する感光性プレポリマー(A)、前記感光性プレポリマー(A)を除くエチレン性不飽和基を有する化合物(B)、および光重合開始剤(C)からなるものである。

【0021】(1)感光性プレポリマー(A)

本発明に用いられる感光性プレポリマー(A)は、アクリル系モノマーに由来するエチレン性不飽和末端基を有するものである。ここでいうアクリル系モノマーは、アクリル酸若しくはメタクリル酸(以下、アクリル酸とメタクリル酸をあわせて「(メタ)アクリル酸」という)またはこれらのアルキルエステル、ヒドロキシアルキルエステル等の誘導体である。かかる感光性プレポリマーとしては、ポリエステルアクリレート、エポキシアクリレート、ウレタンアクリレート、ポリブタジエンアクリレート、シリコーンアクリレート、メラミンアクリレート等が挙げられ、、中でもエポキシアクリレートおよびウレタンアクリレートが好ましい。

【0022】本発明の感光性プレポリマーとしては上記条件を満たすものであれば特に限定されないが、1分子中にカルボキシル基と少なくとも2個のエチレン性不飽和結合を併せ持つものがより好ましい。具体的には、カルボキシル基を有するエポキシ(メタ)アクリレート化50 合物(EA)、またはカルボキシル基を有するウレタン

る。 ではアノと館へホハホハ子を含地を高す。 のののでは、メカンリン酸、おはアアとので、 がのいっていいで、 8 一 ステンリン酸、 のののでは、 2 ののでは、 3 ののでは、 ののでは、 2 ののでは、 3 ののでは、 がはできない。 2 ののでは、 3 ののでは、 ののでは、 3 ののでは、 4 ののでは、 ののでは、 ののでは、 ののでは

ト化合物が適している。

よいしま行引部队(AU) 融合かイーマリセス(モス)

\*) 、VをV ウる卡許が基小シャホルは3中off がず まdA 、CLUとことを用する化合物を使用することにより、Rbま ホハ た、ブリ 3イーナマジント U おお 引き上入び 1 はいー たじなぶらよのこ 。るを用動きハーたじなるを許多基小 ぐキホハは、おうしま段。るめか要心やよこる卡用動き 砂合小る下する基小シャホハは、おコれーはもさときと **〉な心のイーナてマソトリおおオまハートリホ , ブニコ** , 泣る考で彭蝶 ひよぶちこるせち 初豆を メイーヤマシン トリホ 、メバーセリホ 、メイーマリセマ (セス) るずず アカリレート化合物は、少なくとも、ヒドロキシル基を (もと) くそくも否す方式がぐそれれた【2800】 。るれる素で [ 。专奏会基数イーヤマジント湖のイーヤ ORDOはポリオールの脱水素残基、Reはポリインシア 、如単の来由イーリじ々て(々く) る卡斉を基小ぐキロ O-OCNHRcNHCO) n-Ra (式中, Raはドド レガン (メガ) アカリレート化合物は、Ra- (ORb

々る卡斉含基ハンキホハたsiii ,さらお卡【I € 0 0】

小合物の酸価(固形分酸価を高味する。以下同様)は1 0mgKOH/g以上であることが対ましく、45mg KOH/g、2bにあることが対ましく。45mg KOH/g、2bに50mgKOH/g、140mg KOH/gの範囲がアルカリ溶解性と硬化膜の耐アルカリ性のパランスが良く、とりわけがましい。酸価が10 mgKOH/gより小さい場合にはアルカリ溶解性が悪のがアルリリ性のパランスが良く、とりわけがましい。酸価が10 mgKOH/gより小さい場合にはアルカリ溶解性が悪いはのバランスが良く、とりわけがましい。140mmでいかりがありたが、10mmでは一次がはない。140mmでは、10mmでは、10mmでは、10mmでは、10mmに

6

0I

発準した。

お、上記式中、nとしては1~200程度が好ましく、 2~30がより好ましい。nがこのような範囲である と、レジスト用硬化性難燃組成物からなる硬化膜の可撓 性がより優れる。

【0033】また、ポリオールおよびポリイソシアナートの少なくとも一方が2種類以上用いられている場合には、繰り返し単位は複数の種類を表すが、その複数の単位の規則性は完全ランダム、ブロック、局在等、目的に応じて適宜選ぶことができる。

【0034】カルボキシル基を有するウレタン(メタ) アクリレート化合物(UA)に用いられるドロキシル基 を有する(メタ)アクリレートとしては、2-ヒドロキ シエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、ヒドロキシブチル (メタ) アク リレート、前記各(メタ)アクリレートのカプロラクト ンまたは酸化アルキレン付加物、グリセリンモノ(メ タ) アクリレート、グリセリンジ (メタ) アクリレー ト、グリシジルメタクリレートーアクリル酸付加物、ト リメチロールプロパンモノ (メタ) アクリレート、トリ メチロールジ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリト ールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトー ルペンタ (メタ) アクリレート、ジトリメチロールプロ パントリ (メタ) アクリルレート、トリメチロールプロ パンー酸化アルキレン付加物ージ(メタ)アクリレート 等が挙げられる。

【0035】これらのヒドロキシル基を有する(メタ)アクリレートは1種または2種以上を組み合わせて用いることができる。また、これらのうちでは、2ーヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートが好ましく、2ーヒドロキシエチル(メタ)アクリレートがより好ましい。2ーヒドロキシエチル(メタ)アクリレートがより好ましい。2ーヒドロキシエチル(メタ)アクリレートを使用すると、カルボキシル基を有するウレタン(メタ)アクリレート化合物(A)の合成がより容易である。

【0036】カルボキシル基を有するウレタン(メタ) アクリレート化合物(UA)に用いられるポリオールと しては、ポリマーポリオールおよび/またはジヒドロキ シル化合物を使用することができる。ポリマーポリオー ルとしては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレン グリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリエ ーテル系ジオール、多価アルコールと多塩基酸のエステ ルから得られるポリエステル系ポリオール、ヘキサメチ レンカーボネート、ペンタメチレンカーボネート等に由 来の単位を構成単位として含むポリカーボネート系ジオ ール、ポリカプロラクトンジオール、ポリブチロラクト ンジオール等のポリラクトン系ジオールが挙げられる。

【 O O 3 7 】また、カルボキシル基を有するポリマーポ ンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナー リオールを使用する場合は、例えば、上記ポリマーポリ ト、ジフェニルメチレンジイソシアナート、(o, m, オール合成時に(無水)トリメリット酸等の3価以上の 50 またはp) – キシレンジイソシアナート、メチレンビス

*12* カルボキシル基が残**左**するとら

多塩基酸を共存させ、カルボキシル基が残存するように 合成した化合物などを使用することができる。

【0038】ポリマーポリオールは、これらの1種また は2種以上を組み合わせて用いることができる。また、 これらのポリマーポリオールとしては、数平均分子量が 200~2000であるものを使用すると、レジスト用 硬化性難燃組成物からなる硬化膜の可撓性がより優れる ため好ましい。また、これらのポリマーポリオールのう ち、ポリカーボネートジオールを使用すると、レジスト 10 用硬化性難燃組成物からなる硬化膜の耐熱性が高く、プ レッシャークッカー耐性に優れるため好ましい。さら に、ポリマーポリオールの構成単位が、単一の構成単位 からのみではなく、複数の構成単位からなるものである と、レジスト用硬化性難燃組成物からなる硬化膜の可撓 性がさらに優れるためより好ましい。このような複数の 構成単位からなるポリマーポリオールとしては、エチレ ングリコールおよびプロピレングリコールに由来の単位 を構成単位として含むポリエーテル系ジオール、ヘキサ メチレンカーボネートおよびペンタメチレンカーボネー トに由来の単位を構成単位として含むポリカーボネート ジオールなどが挙げられる。

【0039】ジヒドロキシル化合物としては、2つのアルコール性ヒドロキシル基を有する分岐または直鎖状の化合物を使用できるが、特にカルボキシル基を有するジヒドロキシ脂肪族カルボン酸を使用することが好ましい。このようなジヒドロキシル化合物としては、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸が挙げられる。カルボキシル基を有するジヒドロキシ脂肪族カルボン酸を使用することによって、ウレタン(メタ)アクリレート化合物中に容易にカルボキシル基を存在させることができる。ジヒドロキシル化合物は、1種または2種以上を組み合わせて用いることができ、ボリマーポリオールとともに使用してもよい。

【0040】また、カルボキシル基を有するポリマーポリオールを併用する場合や、後述するポリイソシアナートとしてカルボキシル基を有するものを使用する場合には、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4ーブタンジオール、1,3ーブタンジオール、1,5ーペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、3ーメチルー1,5ーペンタンジオール、1,6ーヘキサンジオール、1,4ーシクロヘキサンジメタノール、ハイドロキノンなどのカルボキシル基を持たないジヒドロキシル化合物を使用してもよい。

【0041】カルボキシル基を有するウレタン(メタ) アクリレート化合物(UA)に用いられるポリイソシア ナートとしては、具体的に2,4ートルエンジイソシア ナート、2,6ートルエンジイソシアナート、イソホロ ンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、ジフェニルメチレンジイソシアナート、(o,m, またけっ) ーキシレンジイソシアナート メチレンビス , イーソリカア (カト) ハココヤンキロイコ , イーソリ の かるを育を基小シキホハカ , はいは 真りしょ , としませ 上、60mgKOH/g未満のものが過剰であることが 以3 NHON 8 m 6 松耐缩 , 約合應用動の合製る卡用 動プサG合み略を納合かイーレリセス(そく) ンタレウ る卡斉玄基小シキホ小るな異の副鐘、オま【8p00】 よいり。

> 段なくこるから合本略で 小蟹上以動 I よく > かんパデバ 子を破合かり→√(ペヤ(ペメ) マゼンウる卡斉を基へ OH/E以上,150mgKOH/g以下のカルボキシ カン(メカ)アカリレート化合物と、酸価が60mgK ~ ひとでする基小ペキホハなの断末 3 \HONBm09 【0042】 FDわけ、酸硬が5mgKOH/g以上、 。るは社合製る考ず社

> よこる事づ晟容を砂丸路繳難型小郵用イスでいる下育会 封敷貶な役員ではしする封票でれた憂, アムこるを用動 フサは合み騒を聴合出イーレリカア(カス)ンガロかる ず再多基小ぐキホ小なるな異な品類の酵腫2よろうな少 、合影の子。るる私向)あるなく下やご主なの数数度して 歌術を低くすれば、可撓性は高くなるもの、現像性が低 、 でるな向剤を下不測な野難に、ののよる水と善遊お對 敷思れば、方高を耐っても配確の子、ないしませ、おは、 オクリレート化合物の酸価は5~150mgKOHであ (ガト) ンセリウる卡声を基小ぐキボルカ【DDO】 。6.4.社合根る卡>悪

> 多等野耕浸膏・卦じな√√価の類小頭」る☆路含g \ H ONBm081 、CRが合張るか>悪や封頸溶リカハて の構物ung KOH/ 8未満ではいジスト用硬化性難燃組成物の る心耐頻、六ま。るあがパ子はるサち下型を掛熱下のな > 斯ムる永路を00004 , 4 あがりこそか射を変能と カ中の類小野るならへ体加服機難型小動用イスでく, だ (ガト) くせいもる市市金基小ぐキボルは【8p00】

> に好ましくは30~120mgKOH/gである。 るち,>J表段なa\HONgm0 & I~ & 、対耐瘤の イーマリケア (みえ) マヤイや話前 , オま 。さるで動の 翼嬎 ペッチス U 先 ろし 玄 順 アート て そ で イ マ ロ そ く E ぐ ーエミーパパや、幻量千代的平쁓、アニニ。るあり00 000~40000, より好ましくは8000か~000 1 A 量子代欧平燦 打> J ま段、A いないも玄別 J 特 打 量 午代の(A U) 砂合かイーマリセヤ(セト) マモンセる でする基小ぐキボハセるれるい用で明発本【2400】 °C

> **きひきょこるも用動きイーヤマジソトリれるも声を基へ** ジキホハは、式ま。るきが応くこるい用アかは合み路を る。これらのポリイソシアナートは1種または2種以上 れる判挙はイーナマくトジの挙ィーナマぐくトジくし **セイナー3 , I ひよみイーナイぐく Λ ぐくママチ そぐー ♪ 'Iーベゼキヘロセジ , イーナアジソトジソリモトジ** -8、1-ベゼキヘロセジ、イーナてジントジンマキト サキヘハモメじょ (イーナアジントハジキヘロセジ)

47 (4x) NFIV#DH 1-2: 1-1147 (4 そ) 苅香芸の等イーマリイア(そく) ジキしェアバニ 1 1-1642 (44) N-12N4N==CN=1 `+-1641 (4x) N==6N=1 `+-1641 (4x) N-12N4N==C 11-116L (4x) **ルニエと `Վーハ [ 4 Z ( 4 X ) べぶべ》【0 9 0 0】** ;イーマリセマ(そく) 左寮部

の等イーマリイア (そく) ハモエジキナハニテンシロセ べな ブーイリカア (ガメ) ベニテンシログぐび ブー へにもて(も木) ハニハボヒト、イーンじせて(も木) バニハボ ノーソリセア (セメ) ハジキハロセジ・イ ー1 (41 (41) ハキハTの等1ー1 (41 (41) NUTER, 1-VEAT (4x) NEGE, 1-V じろて (そく) ひじき ノーンじろて (もく) かじキハ **ルチエース 、イーイじもて (やぇ) ハモセポヒト 、イー** 1641 (48) 1448 1-1641 (48) 15 キヘ イーリピカア (カス) ハモビーコョョナ ノーレ 1141 (4x) 1141-008 11-11641 (4x) N4667 Y-1642 (4x) N46 Y-164 て(を大) ハコロと、イーレリセて(も大) ハモエ、イ ーソリセア (モス) ハモス , 却可的本具【8400】 。各专用動含ハモスエ錨ハリセア

(冬人) おうづま我。るあでのよる水ら用動で始目る卡 を硬化物としたときの耐熱性、可撓性などの物性を調整 効力は微減性があれてです。 ひろし 整腸を更ばの砂丸 Uホイヤ哲光潮、打破合小るす青含基成館不對くイモニ るパ末含ゴ代気小野光の中砂魚路燃難却小動用イスやマ (B)

献台小るを育る基本商不動へてそエ(2) 【8 4 0 0】 。る考でなくこるで影嫌でとなお古るか

き杰因まるパー本じたろーマじたいてのこ , 針式し 散蝶 **オーマリホッとイーナアジントンタッカるす**育含含基イ ーキでくくトの土以卧 L U 式&千代 L , ブガさ初気をイ 一十てぐくたりホムイーマリセT(セス)を卡庁を基べ ◇キロオコ(8)、お式るせき初回きイーマリセヤ(4 ストアレデリマーととドロキシル基を有する。 ベストンをひせのこ、数引し金蠖を一マし取りてイーナ **TVV トンタッカる す声含き基イーナアシントの土以勖** Ⅰ 6 才あ千代Ⅰ , 丁歩さ初亙多イー七てぐくんじ歩く小 一下じた(2)、おれるサき杰凤アノ合邸計一会イーセ てぶくトリホ 、ろハーちじホ 、ろイーマリセて(セス) アカリレート化合物は、(1) とドロキシル基を有する (もと) くせいせる卡声含基小ぐキホルた【7h00】 いりませてよれることあず(る卡と001ケサ

(44) 出量質の0 I~0 b:0 6~0 9 = T以 g / HO B未満:酸価が60mgKOH/g以上、150mgK 部中、整価が5mgKOH/g以上、60mgKOH/ 量買00Ⅰ (∀Λ) 燃合扒イーマじせて(モス) ペモロ

ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、ブタンジオールモノ (メタ) アクリレート、グリセロール (メタ) アクリレート、フェノキシヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコール (メタ) アクリレート等のヒドロキシル基を有する (メタ) アクリレート;

【0051】2-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリ レート、2-ジエチルアミノエチル (メタ) アクリレー ト、2-tert-ブチルアミノエチル (メタ) アクリ レート等のアミノ基を有する(メタ)アクリレート;メ タクリロキシエチルフォスフェート、ビス・メタクリロ キシエチルフォスフェート、メタクリロオキシエチルフ ェニールアシッドホスフェート (フェニールP) 等のリ ン原子を有するメタクリレート:エチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ジエチレングリコールジ (メ タ) アクリレート、トリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、テトラエチレンジ (メタ) アクリレー ト、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、 プロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、ジプロ ピレングリコールジ (メタ) アクリレート、トリプロピ 20 レングリコールジ (メタ) アクリレート、1, 4ーブタ ンジオールジ (メタ) アクリレート、1, 3ーブタンジ オールジ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコー ルジ (メタ) アクリレート、1,6-ヘキサンジオール ジ (メタ) アクリレート、ビス・グリシジル (メタ) ア クリレート等のジアクリレート:

【0052】トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールへキサ(メタ)アクリレート等のポリアクリレート;ビスフェノールSのエチレンオキシド4モル変性ジアクリレート、ビスフェノールAのエチレンオキシド4モル変性ジアクリレート、脂肪酸変性ペンタエリスリトールジアクリレート、トリメチロールプロパンのプロピレンオキシド3モル変性トリアクリレート、トリメチロールプロパンのプロピレンオキシド6モル変性トリアクリレート等の変性ポリオールポリアクリレート;

【0053】ビス(アクリロイルオキシエチル)モノヒドロキシエチルイソシアヌレート、トリス(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、εーカプロラクトン変性トリス(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート等のイソシアヌル酸骨格を有するポリアクリレート;α,ωージアクリロイルー(ビスエチレングリコール)ーフタレート、α,ωーテトラアクリロイルー(ビストリメチロールプロパン)ーテトラヒドロフタレート等のポリエステルアクリレート;グリシジル(メタ)アクリレート;ボリカプロラクトン(メタ)アクリレート;(メタ)アクリロイルオキシエチル(メタ)アクリロイルオキシエチルフタレート;(メタ)アクリロ

16

イルオキシエチルサクシネート;2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート;フェノキシエチルアクリレート等が挙げられる。

【0054】また、Nービニルピロリドン、Nービニルホルムアミド、Nービニルアセトアミド等のNービニル化合物、ポリエステルアクリレート、ウレタンアクリレート、エポキシアクリレート等もエチレン性不飽和基を有する化合物として好適に用いることができる。

【0055】これらのうち好ましいものとしては、ヒドロキシル基を有する(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレートおよびウレタンアクリレートであり、ヒドロキシル基を有する(メタ)アクリレートとしては、2ーヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ウレタンアクリレートが挙げられる。また、耐熱性が高くなることから、エチレン性不飽和基を3個以上有するものが好ましい。

【0056】感光性プレポリマー(A)とエチレン性不飽和基を有する化合物(B)との配合比は、質量比で(A):(B)=95:5~50:50、好ましくは90:10~60:40、さらに好ましくは85:15~70:30である(あわせて100とする)。(A)成分の配合量が95質量%を超えると、レジスト用硬化性難燃組成物からなる硬化膜のはんだ耐熱性が低下することがあり、(A)成分の配合量が50質量%未満になるとレジスト用硬化性難燃組成物のアルカリ可溶性が低下する傾向にある。

【0057】(3)光重合開始剤(C)

本発明に用いられる光重合開始剤(C)としては、ベン ゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、4-フェニルベンゾ フェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、4,4'ービス (ジエチルアミノ) ベンゾフェノン等のベンゾフェノン 類、ベンゾイン、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾイ ンイソプロピルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、 ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾインアルキル エーテル類、4-フェノキシジクロロアセトフェノン、 4---t--ブチルージクロロアセトフェノン、4-t-ブ チルートリクロロアセトフェノン、ジエトキシアセトフ ェノン、2-ベンジルー2-ジメチルアミノ-1-(4 ーモルフォリノフェニル) ーブタノンー1等のアセトフ ェノン類、チオキサンテン、2-クロルチオキサンテン、 2-メチルチオキサンテン、2,4-ジメチルチオキサ ンテン等のチオキサンテン類、エチルアントラキノン、 ブチルアントラキノン等のアルキルアントラキノン類、 2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィ ンオキサイド等のアシルホスフィンオキサイド類などを 挙げることができる。これらは単独、あるいは2種以上 の混合物として用いることができる。さらに必要に応じ て光増感剤を併用することができる。

【0058】これらの光重合開始剤のうちベンゾフェノ

50

チエーリーへ (44×4)かん(4 `(BLB) ハエぐも グエレクトロンレジスト (CER)、 エボキシ化ポリア ペキリスロセ 、(PDOP)、カロスリキン **でした、(PVF c)、ポリブサジエン (PB) 、ポリジ** エマハニゴ (木 、(284) (マホハスー エーンデア) じホ , (AMM9) イーマリセセネハモトリホ , おご的 本発明で用いられるX 森硬化性樹脂材料としては、具体 

# Y)義称奏ほられる。

V) 、ポリーローシアノエチルアかりレート (PCE AMY) ドミアハリイガトリホ 、マイヤバニニコト マトハキトリホ , マサロエマハニコリホ , ハーンバハん ハニコ () ホ 、 ベリモケくト () ホ 、 スーロハサ舞箱 、ハ () イニロリセセメリホ 、ベンモスハモメーローリホ 、ドラ アハリセヤリホ ,ベリモエじホ ,ベニコ北亜じホ , (ベ ホハスンソモス) (\*\* , (\*\* ) ( マヤ) じホ 、ハモスエハリての本合重共殖くトリテ木無 -バモーエバニゴバキバア、本合重共へ對き基バジシリ やる基鐘小リカモスが膨動、(HOOA) イーソガヤー oーバーリアジリホ , (PB) 、ポリジアリールー 。 共へ許を基へじてて刃静順、(2 V Y) べやキロぐ小ニ ン、ポリメチルシケロシロキサン (PMCA)、ポリビ サキロぐハニンハモト、本合重共ベリモスーイーソリ クセトハジジリゼ, 本合重共イーンリクアハモエーイー ハイタタリレート (PGMA) 、グリシジルメカカリレ (EPB)、エポキシ化ポリイソプレン、ポリグリシジ マエジセトリホー♪、Iかぐキホエ、対合重共イー U 4 T N ロ 4 - 10 - N モ x - 1 - 1 U 4 4 x N モ x , 料 合重共 ベンヤ アントー イーン じ 々 を ト ハ ぞ 夫 , 本 合 重 共 **ル**じイニロじ クアーイーソ じ ク を え 小 そ え 、 本 合 重 共 婚 07 116444-1-16444V44 '1-16444V キヤリホ , (AMM q) イーマリクを大小夫 k l 法 , イ ーエンベンドシャー ローバニコ じ先 ノーマナンシバ ニンじホ よい的本具 いまきかがずいだれもかのきる 考予用動アノ 5 (特) はいい なる る 私 歴 み た , 歴 シ 

# ||保持間衛子線硬化性樹脂材料|

。6.6.46合級

な代十不な小熨」るあず漸未陪量賞 1 ,0 な量合語の陰 战闘合重光 。√√」 実段♥よ讼陪量買01~陪量藚♀.0 、> J 主我が陪量賞 0.2~陪量賞 I .0 , ブリ校 51陪 量費001指合の公気小頭光をなるなも、(B) 磁合小る 卡斉含基环盤不對ベンモエム(A)ーマリホンと對光葱 、計量合語の(こ) 廃設開合重光のされこ【6300】 。るれる竹拳流りトサキャントワスホハニェ

てびれんとくがれそんけーる、4、2、1-としせて ー(ペニェC\じホハチーb)-I-\ミアハぞぇぐ-るールジングース , ソしェクシング (しきていそエジ) 類が好ましく。具体的なものとしては、4,4,一ビス イトサキャントワスホハシア、疎ンしエワイサア、族ン

のるれこ。される刊挙が挙すトマニキミーバ、、くじたた , 逮錮"ススジキロドコ鉛亜 , ムウリ"外獺素ウホセト , 鴿 正嫡で木、蒼下柿木2、4々ぐれな小鎖ベミれて、イ トセソード、ムセンハな小鏑木、ムセンギヤマ小鏑木 , 4 7 ニミバ下小頸水 , おアしょ剛本具の吻合小屬金師 木る心心。るれる小用心体合外測金昨本の3/[003 2~000おくしまは、土以3/1004 ※量煙吸の制 瀬公療、おうしま母、るべ点の等果依燃糠【8800】 。いなおすのもるれる玄卿ゴバニ, 、社

るれる代学れのもの阻止の (※量質) %03~212 量水合語ので式当小子るよぶ社伝療的文例,であず砂合 小園金できる木品部 、お (IU) 耐合小園金麻木される 。る考が私ろこるめ含多

(E CI) 嘘合かれてスエ鰡ンリフコ高コ要心コるち、44 合きる(CDI) 社会がベキホエ小素真と(ID) 融合 外副金m水よくこなや、約(D) NA・少なくとも水和金属化 。否考が終去ごる(1

用ブサ付合本路を土以重2対方ま画1、幻間掛ぐを光エ のされこ パイよきアノ用動を業間樹ンセエハトノイジキ **小ななぜやそイマむよは間掛いを出土壁ハニエビソブ間** 樹 ( キホエ 壁 ハー / マンド ) は 樹 ( キホエ ケッ リ ケト **ゼロテヘ , 部樹イーソサていぐくじやぐ , 部掛ぐキホエ** 乗2小一/エCスツ、316ち。される竹挙がぬ合かぐキ ホエるで育る基ペキホエの土以断23中千会一のとな部 掛くキホエ<u>計変</u> マーカプロで 4-5 、 部職 マキホエ 計変 ペーロ(で、)部構でき氷工型もでしてエビビエでもべい ロセジジ , 部樹シキホエ對変ムに , 韶樹シキホエ斉含基 くミマ、調樹ぐキホエ壁ハーサキセリヤ、調樹ぐキホエ 型イーVキ、部働ぐキホエ型 ( でそぶくの A ハー ( エ て スツ、調醂でキホエ壁小ででリアーバ, 部掛ぐキホエ壁 **々でで氷しパーヤン々、副樹ぐキホエ壁々でで氷しパー** ト型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、フェノ バーくエススツ、訓謝シキホエ壁Aバーくエススツ小素 臭、間掛ぐキホエ型Aハーしェにた当添水、間樹ぐキホ エ型Aハーしェススツ、約33的本具約アノと部働ぐそれ エ 。ハノ主段な部隊でキホエさそのされこ【8800】 。る考が試と

こるい用フサウ合本路を上と種はよままして、 1 種様性 小町焼のされこ。される竹羊は等砂合かくをチャ大、砂 予かくじてオフェノーハA等。)、オキサグリン化合 トマイモ, おえ) は合か系Aハーヘエススコ, (。等 秦凩ハーロモトで、およ例)砂合小素凩 、(等くミモ **トゾキイトサキへ合器 , ソミミト小ジキイでサキへ ,**  ∨ ミモトシキイトサキへ 、割え例) 朴草藷ンミモト 、믦 はは、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、シリコーン樹 的本具、対プレム終标間掛出小動標でれるい用で開終本 肾内部制制剂>>>。 【3000】

。るれる代挙弦等本合重共イーレリセヤア小

うち特に好ましいものは水酸化アルミニウムまたは水酸 化マグネシウムである。また、前記水和金属化合物とし て、層状結晶構造をなし該結晶層間に水和アニオンを有 するハイドロタルサイト系化合物を用いることも好まし い。ここで、ハイドロタルサイト系化合物とは、以下に 述べるハイドロタルサイトおよびハイドロタルサイト類 を含む総称である。

$$[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_{x}(0H)_{2}]^{x+}[A^{n-}_{x/n} \cdot mH_{2}0]^{x-} \qquad \cdot \cdot \cdot (a)$$

$$[M^{3+}_{2}(0H)_{6}M^{1+}_{x}]^{x+}[A^{n-}_{x/n} \cdot mH_{2}0]^{x-} \qquad \cdot \cdot \cdot (b)$$

【0069】ここで、 $0.1 \le x \le 0.4$ 、0 < m、nは1から4の自然数、 $M^{1+}$ はLi、Na、K、Rb、Cs等に代表される1価の金属の少なくとも1種、 $M^{2+}$ は Mg、Ca、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn等に代表される2価の金属の少なくとも1種、 $M^{3+}$ は、A1, Fe, Cr, In9年に代表される3価の金属の少なくとも1種、 $A^{n-}$ は、C1- 、Br- 、 $CO3^{2-}$  、 $NO3^{2-}$  、 $SO4^{2-}$  、Fe (CN)  $6^{4-}$  、酒石酸イオンで表わされるn 価のイオン交換性アニオンの少なくとも1種である。

【0070】上記一般式(a)でM²+がMg²+、M³+がA1³+である化合物がハイドロタルサイトと言われ、それ以外の一般式(a)および一般式(b)の化合物は通称ハイドロタルサイト類と呼ばれている。これらのハイドロタルサイトおよびハイドロタルサイト類はプラスに電荷した基本層と、そのプラスを電気的に中和するアニオンと結晶水を持つ中間層からなる構造単位を有し、構造破壊温度に違いがある他は殆ど似た性質を示すことが知られている。なお、これらの化合物については「スメタイト研究会会報」"スメクタイト"(第6巻第1号P.12-26、1996,5月)に詳しく説明されている。

【0071】上記のハイドロタルサイト類化合物の具体例としては、スティヒタイト、パイロオーライト、リーベサイト、タコヴァイト、オネサイト、アイオワイト等が挙げられる。

【0072】本発明で用いられる水和金属化合物の粒子

・・・(b) サイズは特に限定されないが、平均粒子径が $40\mu$ m以下が好ましく、 $2\mu$ m以下がさらに好適である。平均粒子径が $40\mu$ mを超えると、レジスト硬化膜の透明性が悪化し光透過性が低下したり、塗工膜表面の外観、平滑性が損なわれる場合がある。ハイドロタルサイト系化合物を用いる場合は、その結晶粒子のサイズは、平均粒子径が $10\mu$ m以下が好ましく、 $5\mu$ m以下が更に好適である。平均粒子径が、 $10\mu$ mを超えると硬化膜の光透過性を低下させると共に硬化過程において塗工膜の収縮

20

\*【0067】ハイドロタルサイト(Hydrotalcite)は元

々天然鉱物Mg6 Al2 (OH) 16 CO3・4~5 H2 O

に与えられた名称であるが、その後これと同じ結晶構造

をもつ鉱物が多数発見され、合成もされた。それは次の、

一般式(a)および(b)で表わされる。

[0068]

7 【0073】本発明で用いられる水和金属化合物(D1)は、極性を有する表面処理剤により表面処理がなされているものが、透明性向上等の観点から特に好ましい。かかる極性を有する表面処理剤の例としては、エポキシシラン、アミノシラン、ビニルシラン、メルカプトシラン等のシランカップリング剤やチタネートカップリング剤が挙げられる。

異方性によりソリが発生しやすくなる場合がある。

【0074】<臭素化エポキシ化合物(D2)>臭素化エポキシ化合物(D2)としては下記式(I)~(III)で表される化合物などが挙げられる。ここで、式(II)~(III)中、Yは水素原子あるいは式(IV)で表される基、Zは式(IV)で表される基である。pは0または1以上、好ましくは1~20の整数であり、qは0または1以上、好ましくは1~10の整数である。

[0075]

【化1】

[化2]

【化3】

(M) 脚紙本く(E C) 磁合かれたスエ錨くじ>【6 7 0 0】

、I CI 、さななす 。4J 宝段でのるきでならこるめ高を 掛餅下>なくことな様を掛燃練 、0 よコくこるを用料を 研合小バモスエ強ンリ、ゴ合製の会十不均對難に、ゴ特 。G 考ず私ろこるぬ含多(E O) 砂合かれテスエ鰡くリ 1) と臭素化エポキン化合物(D2)(A2) 大きれていますく(I (D) ぬ合小園金味水温土,ブノム底や付野燃難, おず

(Rは有機基) の結合を有する化合物を言い、通常はJ 【M-O-4】ケ獣帯学沿、おろ(8日) 疎合かれたス **エ媚いしるれるい用ブゴ杰コ悪仏で即発本【0800】** 

**と鉛匠なくこるや歴実で単木高を立両の對熱向と對燃鞭** 

、ひょこるもぶ茶合鄭嫐護るなる446知8の8U、2U

多午亰へ(のmct- 。るな欲被合当 (ətinintesorly) イト大トマスホ , 陳合小 (eJinordsorly) イトナホスホ , 🚧合小 (et i rdsorf) イトマススホ , 却ブノろのまの副 8。る水ち用動物のもの耐さお式まのむの耐をが不見い

くじの卧さかさぐの子。ふる流域合当(etenindsony) イ 合小(Phosphate) イーエベスホ 、おフょくのよるです

**点瞬の對宝安寺界な碑合かれてスエ館くじる卡斉ま千**副 一キトマスホ , 陳合引 (etanonqeord) イーネホスホ , 隣

こるはケのよる下許多基素水小規模沓共さそのチ 、ネネトンル よよてへもでれずいの等基素水小気効緊調 ,基素水小気 √モスエの砂合かハモスエ麺ンじのるたご【I800】 。る水さ用動 > 二ま秧さべ

てぶパジキヘハモエー2 , イーエマスホ (ハしェビジ) ブリる砂合小バモスエ媚ンじむさよの子【2800】 いしませる心点層の對燃油田半ひよは對燃難,なと

° (9 ▼報意含基裁香芸の土以酬 1 、> よきブバブでお異き ケー同切X、中(V) 法) るれる刊業私のよる卡斉舎を 舒骨る水を張す(V) 左下ひよは、イーェマスホハニェ スコハーノぐハぐつ ノーエマスホハニエてじイ 、計

[97] [8800]

--15--

0ε

よこる公用を積合かイーマ(セス(セス) ジャホエ小素 具型変類される帯でする私気を耐水無額基型を育合基所 磁不む> (そえ) マカリレート化合物に飽和者しくは不飽 エ小素臭店1、コらら。るる水合製るあで難困が手入む のさる太路な必量費00、下れる再な掛燃難な代十均で 漸未%量貿08粒量育合素臭 "√√」を母ならごるあず※ 量買00~08 紅量青含素臭の桝合扒!――リセて(た

と、 くきホエル素具のこ いしませる はらごる (メ

対謝市な等イーVUAY (RK) ジキ氷工型 Sバーしェ てスコムロアライテ ,イーソリカア (やえ) ジキホエ壁 AN-126X3407617 ,1-487 (4X) マキホエ壁Aハーしェマスコムロアライモ, 割え風, 却 プノ ろ隣合かイーマリセマ(セス) ぐキホエか素集品前 。G きかよくこるい用を効合払1一VUAT(もぇ)ぐ キホエ小森臭される帯ブサち為団なと痴くホハはくチ育 (I) 砂台かぐキホエ小素具の肥瓷本、ゴま【8700】

。るる社合製るる文葉困込手人がの する久路を必量買00、下れる事込割燃業な仕上がで満 未必量買03%量す合素具、対主。るあれ合點るな习類 困込手人、31共くるは込型鉛面ですてか込型敷更くるた 路会000,8 改量 当 シャホエ 、 下水 と 野 な 財 禁 戸 な 代 十均で蓄未002な量当ぐキホエ。るあず間漸ぐキホエ 歴Aパーしェススコムロてそイでの※量質00~0ヶ量 

くキホエ小素臭(リコまみ)詩、きその話上【7700】 。るれら竹拳は等媚くに々ト水無、媚れもて木無 ロリコサギへハモエ、嫋ハセC木無ロソコサキへハモト ,麵叭々て木無ロゞコサキ~ ,麵叭もて木無ロゞコミィ

テバモエ ,婦ハセC木無ロ爿コモイデバモト ,婚ハセC 02 木無、猶ハセて木無ロイコモイモ、麴ントロマ水無、額 ペパニ水無、別え岡、おブリュ砂水無短基型を育合基 成的不打>ノ杏麻鼠。るれるYi拳弦拳踏支卦/ヤベーン 、麵べくログ、麵皮卦、麵がじ々てがじモベー8、麵が 47、媚いせ47、別太陽、おフ」と錯く示いれく子市 含基环盤不 。さきできょこさい用き間樹やキボエ小素臭

對変額される再丁サちふ気を燃水無額基盤を存合基成強 不訂>ノ苦麻鍋の耐力型のス強くかいたくチ育合基 

[ t 7/]

Ιζ

【0084】それらのうち好ましいのは上式(V)で表される骨格を含有するものであり、さらに具体的には下式(VI)~(VII)で示される化合物が挙げられ >

\*る。 【0085】 【化6】

$$\begin{pmatrix}
ArO \\
k \\
OAr
\end{pmatrix}_{m} \begin{pmatrix}
O \\
OAr
\end{pmatrix}_{n} OAr$$

$$3-k-m \qquad (VI)$$

$$= = T X:$$

$$\begin{pmatrix}
ArO & OAr \\
OAr
\end{pmatrix}$$
(VII)

(上記式(VI)において、Rは同一または相異なる水素原子または炭素数 $1\sim5$ のアルキル基をあらわす。Yは直接結合、アルキレン基、フェニレン基、-S-、 $-SO_2-$ 、または-CO-を表す。Arは同一または相異なる芳香族基または有機基で置換された芳香族基を意味する。k、mはそれぞれ0以上2以下の整数であり、k+mは0以上2以下の整数である。nは0以上0处をである。)

【0086】前記リン酸エステル化合物(D3)の分子量としては、300以上、さらに350以上、またさらに500以上のものを、リン酸エステル中に50質量%以上もつものであることが、耐湿性、半田耐熱性の観点から好ましい。また本発明の組成物では、組成物中に3価のリン原子を有するリン酸エステルを配合して、組成物中での酸化によって5価のリン原子を有するリン酸エステルとしたものでも同様の効果が得られる。

【0087】<難燃付与剤の配合割合>本発明で用いられる難燃性付与剤における上記D1、D2、および必要に応じて用いられるD3の割合は特に制限はないが、レジスト用硬化性樹脂材料(光硬化性樹脂材料の場合は上記(A)、(B)、および(C)成分の合計)100質量部に対し、好ましくはD1;10~100質量部、D2;10~80質量部、D3;使用するとすれば0.5~40質量部、さらに好ましくはD1;20~80質量部、D2;20~60質量部、D3;使用するとすれば

1~30質量部、特に好ましくはD1;30~60質量 20 部、D2;30~50質量部、D3;使用するとすれば 5~20質量部、使用するのが望ましい。

【0088】また、上記使用割合に基づいて難燃性付与剤およびレジスト用硬化性難燃組成物全量に対するD1~D3の使用割合の目安を示すと、次の通りである。水和金属化合物(D1)の割合は特に制限されないが、該難燃性付与剤(D)が水和金属化合物(D1)と臭素化工ポキシ化合物(D2)とからなるときは、難燃性付与剤全量に対し11~91質量%とするのが好ましく、さらに好ましくは25~80質量%、特に好ましくは38~67質量%である。また、本発明のレジスト用硬化性難燃組成物全量に対する水和金属化合物(D1)の割合についても特に制限はないが、5~48質量%とするのが好ましく、さらに好ましくは11~40質量%、特に好ましくは16~32質量%である。

【0089】なお、前記難燃性付与剤が水和金属化合物 (D1) と臭素化エポキシ (D2) とリン酸エステル

(D3) とからなるときは、水和金属化合物(D1)の割合は、難燃性付与剤全量に対し7~90質量%とするのが好ましく、さらに好ましくは $18\sim79$ 質量%、特に好ましくは $30\sim63$ 質量%である。また、本発明のレジスト用硬化性難燃組成物全量に対しては、 $4\sim47$ 質量%とするのが好ましく、さらに好ましくは $9\sim40$ 質量%、特に好ましくは $15\sim31$ 質量%である。

【0090】水和金属化合物の配合割合が少なすぎると、難燃性が不足し、結果として臭素化エポキシ化合物および/またはリン酸エステル化合物の割合を増やさねばならず酸価の低下、現像性の低下を招く。一方、多すぎると硬化膜が不透明になりやすく、また柔軟性が低下して可撓性が劣り、またソリの発生する場合がある。

【0091】臭素化エポキシ化合物(D2)の割合は特

97

4からないのもがで挙げるものとして挙げたもののなかが N. 動機式し近上、きアバロコ風本具の部樹でキボエ。る あつ調樹シキホエおのよいしま投さそのるホニ 。るきア なるこるい用ブサは合本路を上と離2点まま離1、お間 脚却小頭際のるれこ。るをでなることを飛艇る4枠時間 職の新同くのよる水を用動 31将特部樹掛小動燃式し近土

Jま社め式るな>曼なてトミイッホの砂丸路燃鞴型小野 用イスジン 、ろるもケ系一改不む含含酐るならな訓謝シ キホエ 、私献知路燃難掛小動用イスジィの前沿動 、ゴ で よのこ。るれま含むとなくこるあで明愛不な暗ーよく〉 なや、)なおで爬透り一段なお全の砂魚路燃難割小動用 イスジンの前小頭、別え例。パノま我欲痩野いなささき 多勤支习帰印ベーリセスお野球の子、オま 。るるす識状 るパブノ合馬ゴー改不、ゴ中處魚路燃鞭型小頭用イスで いな部跡でキホエ 、ひめひとな遺状されるめ露れ訳樹い キホエの状型固半が式ま状壁固、刀中砂カ路燃鞴掛小頭 用イスジンの前小頭、おい的本具。パリま段がよこるパ 01 プロなる条一対不む含含財るなる位間樹くを出土、幻歯 。るきでなくこる卡묬籔る

たる野なのよい高な地機師の砂小動 、ゴるち、シャやし 気張る系一位不ひあず晶豁式で替る点蛹な郵便,ブノム 調樹、チホエるなく系一段不込砂魚路燃難却小動用イス なっていることが好ましい。このように、硬化前のレジ 3系一战不怂啉加路繳難計小販用イスジンの前小頭、ア ハブパ宝合い砂カ路燃難型小頭用イスでいな財るなる位 部構できたエのされこむごうちょ ,であず計構しやエバト (いぐキハぐぐリヤミイマのよな間掛ぐキホ工型ハニエ でじるとせロデヘ、部樹イーマをていなぐじがで、部樹 ペキホエ型2ペー/エスス3、封フJJのよいJま刊の 訓謝シキホエる水を用動で的目むでよのご【7 6 0 0 】

I~01ブ(核) 協量費001 指合の((B) と(A) おぶ砂魚跳燃難割小頭用イスジンの限発本【8600】 J事様でよな計働ぐキホエ壁バニエマン, ブ点ぐいよる

。るなな向謝る卡大斛な(ハ P C 基板の絶縁保護被膜に用いると、4 8 変形 (カー 可多類小頭、ぴな〉冬松量辭如の類小頭、よるた跡を陪 ふむの期沿頭るなる心域魚路燃難型小販用イスシン、だ ケ 高未陪量買0 1 な量合幅の間掛掛小野燦【6600】

■賣03~01却>Jませびよ、>Jま段が陪量藚03

るや用书を調像却小列標式合場るい用る(将特部樹型) 郵器Xお式まはは間は性が、関係子輩ないるは、はは間は 計小聴光、ブバは3月段本く欺強合重焼>【0010】

> ~42質量%とするのが好ましく、さらに好ましくは1 る、スないな対別時ご時よていてご合帳の(20) 砂合小 ぐキホエ小素臭る卡枝コ量全端放路燃費割小動用イス リの即発本、方ま。みあず必量費 8 3 ~ 8 8 払うしませ 引部,%量質37~02お>Jま快ぶるち,>Jを段法 のる卡ろ%量質68~6乙校习量全済中計划機嫌、対き くるなるべく (S Q) 融合小いキホエ小茶臭く (I Q)

**|| はいないないないを別院は付出機構成 ないないち別時式** 

57

るでの量階を表しては15~28質量%であるである。 特に好ましては15~28質量%である。

耐合小園金球木な廃草付土機嫌に前, はな【2000】

、」る答すな心な合瞎合踊の砂合小ぐキホエ小素臭。る あずる量買72~41計>ごま残功時、%量買88~ ~42質量%とするのが好ましく、さらに好ましくは9 4 、 ガブン校ご量全砂丸路燃難掛小動用イスでくの問発 本 、チオま 。6ほタン%量贄63~72お2しま長コキサ 、% とするのが好ましく、さらに好ましくは15~74質量 ※量質88~8」故は量全済や計機嫌、お合階の(2 (D3) とからなるときは、臭素化エポキシ化合物(D ハデスエ類ンU 3 (2 C) ジキホエ沿案臭 3 (I C)

。るる社合製る卡不却が針劇 展、對點にくる答すを、ひるな合愚な仕十不な果依繳類

工盤のよぶイウマドーリでよるぎずを、0 あが合製な代 十不込到共同, Jる答すな少込合階合語の(E U) 融合 ♪ハモスエ館ンU 。さるが%量費2 I ~2 おうしま扱い 寺 ,%量貿81~4、0却>Jま快切るち、>Jま段込 のるする必量質さる~1.0、私々なお別時に持まてい ○3合階の耐合かいそスエ錯くじる卡依31量全耐丸 は熱 数型小颠用イスでくの眼姿本、式ま。るるで%量置 8 2 ~43質量%、特に摂ましくは4~ るち、>しま投がのるする%量費70~2.00世以計量 全廃や計劃機模、ないないないない時期時にはいず、合製 る卞用動多(8 Cl)酵合小ハモスエ鰡ンリ【8 6 0 0】

ぎすを、σ尖な対機難とるぎすな心な合情合語の除草付 掛燃鞴。るまで必量費73~65おうしま枝ご寺、%量 頁88~62 はこりしまみにある。 こしませば ※ 量質 8 8 ~71、お合唐合踊のブン3本全路も付到繳獲歸上る付 は51時版組機難到小動用イスで4の問業本【4600】 。るあれ合根でお貼る歸代期

**對小頭用イベジィブノム会気小動燃を調謝針小動燃ブご** 表ではX線硬化性硬化性樹脂材料の場合には、必要に応 、将标部做出小更熟不審,将标能做出小更光达将标品做, 型心動用イスで4、約フバは5J門発本<調樹型小動療> 。るるな合器>許多等不到

ると透明性、可撓性、強度(耐折り曲げ性)、現機性の

, 却ブリム間勝卦が動爆るべべ。 いまきかのきる下部気 (13)際3等基小ぐキホハスの一マリホイで對光潮別え トラのよる下小更アヘエコ焼が食自パチおア」 よ 部制 **掛小動燃るヒインセペ。るきでネルメコニゟ歩ゟ育含コ゚砂魚駐燃鞭** 

ふるあが路

ときは、必要に応じて熱硬化性樹脂を熱硬化させる作用を示す熱重合触媒を用いることができる。具体的には、アミン類、該アミン類の塩化物等のアミン塩類や第四級アンモニウム塩類、環状脂肪族酸無水物、脂肪族酸無水物、芳香族酸無水物等の酸無水物類、ポリアミド類、イミダゾール類、トリアジン化合物等の窒素含有複素環化合物類、有機金属化合物等を使用することができる。これらは1種または2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0101】アミン類としては、脂肪族および芳香族の 10 第一、第二、第三アミンが挙げられる。脂肪族アミンの例としてはポリメチレンジアミン、ポリエーテルジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントリアミン、テトラエチレンペンタミン、トリエチレンテトラミン、ジメチルアミノプロピルアミン、メンセンジアミン、アミノエチルエタノールアミン、ビス(ヘキサメチレン)トリアミン、1,3,6ートリスアミノメチルヘキサン、トリブチルアミン、1,4ージアザビシクロ[2,2,2]オクタン、1,8ージアザビシクロ[5,4,0]ウンデセンー7ーエン等が挙げられる。芳香族アミ 20 ンの例としてはメタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジファニルスルフォン等が挙げられる。

【0102】酸無水物類としては、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸、エチレングリコールビス(アンヒドロトリメリテート)、グリセロールトリス(アンヒドロトリメリテート)等の芳香族酸無水物、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水メチルナジック酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ポリアジピン酸無水物、クロレンド酸無水物、テトラブロム無水フタル酸等が挙げられる。

【0103】ポリアミド類としては、ダイマー酸にジエチレントリアミンやトリエチレンテトラアミン等のポリアミンを縮合反応させて得られる第一および第二アミノ基を有するポリアミノアミドが挙げられる。

【0104】イミダゾール類としては、具体的には、イミダゾール、2-エチルー4-メチルイミダゾール、N-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾリウム・トリメリテート、2-メチルイミダゾリウム・イソシアムレート等が挙げられる。

【0105】トリアジン化合物は、窒素原子3個を含む 6員環を有する化合物であって、例えばメラミン化合物、シアヌル酸化合物およびシアヌル酸メラミン化合物 等が挙げられる。具体的には、メラミン化合物としてメ ラミン、Nーエチレンメラミン、N, N', N', ート リフェニルメラミン等が挙げられる。シアヌル酸化合物 としては、シアヌル酸、イソシアヌル酸、トリメチルシ アヌレート、トリスメチルイソシアヌレート、トリエチ ルシアヌレート、トリスエチルイソシアヌレート、トリ (nープロピル) シアヌレート、トリス (nープロピル) イソシアヌレート、ジエチルシアヌレート、N, N'ージエチルイソシアヌレート、メチルシアヌレート、メチルイソシアヌレート等が挙げられる。シアヌル酸メラミン化合物は、メラミン化合物とシアヌル酸化合物との等モル反応物が挙げられる。

【0106】有機金属化合物としては、有機酸金属塩、1,3ージケトン金属錯塩、金属アルコキシド等が挙げられる。具体的には、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫マレエート、2ーエチルヘキサン酸亜鉛等の有機酸金属塩、ニッケルアセチルアセトナート、亜鉛アセチルアセトナート等の1,3ージケトン金属錯塩、チタンテトラブトキシド、ジルコニウムテトラブトキシド、アルミニウムブトキシド等の金属アルコキシドが挙げられる。

【0107】熱重合触媒の使用量は、熱硬化性樹脂100質量部に対して0.5~20質量部、好ましくは1~10質量部である。熱重合触媒の使用量が0.5質量部より少ないと硬化反応が十分に進まず、耐熱性が低下する。また、長時間、高温での硬化が必要となるため、作業効率低下の原因となることがある。20質量部以上になると、レジスト用硬化性難燃組成物中のカルボキシル基と反応し、ゲル化が起こりやすくなり、保存安定性の低下などの問題を生じることがある。

【0108】<その他>また、レジスト用硬化性難燃組成物には、粘度調節などのために必要に応じて有機溶媒を添加して使用してもよい。このようにして粘度を調節することによって、ローラーコート、スピンコート、スクリーンコート、カーテンコートなどで対象物上に塗布したり、印刷したりしやすくなる。

【0109】有機溶媒としては、エチルメチルケトン、 メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン 系溶媒;アセト酢酸エチル、γ-ブチロラクトン、酢酸 ブチル等のエステル系溶媒;ブタノール、ベンジルアル コール等のアルコール系溶媒;カルビトールアセテー ト、メチルセロソルブアセテート等のセロソルブ系、カ ルビトール系およびそれらのエステル、エーテル誘導体 の溶媒;N,Nージメチルホルムアミド、N,Nージメ チルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N ーメチルー2ーピロリドン等のアミド系溶媒;ジメチル スルホキシド;フェノール、クレゾール等のフェノール 系溶媒;ニトロ化合物系溶媒;トルエン、キシレン、ヘ キサメチルベンゼン、クメン芳香族系溶媒; テトラリ ン、デカリン、ジペンテン等の炭化水素からなる芳香族 系および脂環族系等の溶媒等が挙げられる。1種または 2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0110】有機溶媒の使用量は、レジスト用硬化性難 燃組成物の粘度が500~500,000mPa・s [B型粘度計(Brookfield Viscometer)にて25℃で測

50

40

0I

(19)

°Ç

ーな、アバノブノ 画3時に高いるバ用3類数類界縁略の改革 08

の可撓性にとりわけ優れ、柔軟性に優れるため、FPC

性難燃組成物は、難燃性のみならず、硬化物とした場合

小動用イスでイのこ。るれる事業が基代るかき小動すし で~180℃の温度範囲で、10~40分間程度熱硬化

001、J 敷展アン去刢う強敷貶を公陪光露未、J 光馨

ブン介をセスマサネオバを誠なく一をへ光額の望雨、影

赤塗が4.400m 400 I ∽m 40 I ゴ上財基式なさ加沃

松と国子による本語なるマイトを砂板は微葉型小板用す ▼でい、却当合最るも流派を関数襲界縁峰【2210】

®れるため、アリント配線基板の勘塞保護被職としての

出る「湯林、計義市、計歌変の子、対機師、計録路、社

、幻嗽効・な、ないの関係本【「2」の】

の後、霧光、現像、熱硬化して硬化させることにより、

予、J、製造アン野政療、J、市金かみ見な出遊がとなる主球

基、灯砕効路燃鞭型小動用イスでくの問発本金用ひよな 必引動の砂気路燃焼型引動用イスジン .V【0210】

**小ミスーツタハーロ本三払ご合影の隣カ路燃難掛小動用** 

イベジィオパら刊不ケまコ状々く下が寅珠の文監室、パ

**- 「「一下」といって、「日本社会報酬の味公のとなーを一二二むよる数** 

出戦の神二が>しき軸草、ハーロ、一キーニ、一サキミ

一でパンパ却なとオ、>しま我ならこるも無駄輻酔、姿

ガノ合断を役加各ガノ傭土 、お刊的本具【 6 I I 0 】

、打式者、> よきアノ合野を代効ので数るペアノ合駅を **公気の暗一 ,>な幻測肺コ神幻コ去式の合野 。るきずな** 

よこる卡影嫌ブトよコとこる卡合那でお古の常面を代知

各の話土 、お砂瓶路線搬掛小動用イスでくの開業本港式 影蝶の砂丸路熱鞭却小頭用イズジン .VI【8 I I 0】

冒主の問答本、含义な廃壁両、廃血初線代衆ゴめれの計

宝安寺界割え厨,ブノ 4 峰成添の曲, 六ま【7 1 1 0】

パ14 4 ブ 1 合脈で話一を役成のブンヤ

。る考がなくこる卡成添で囲錦いなは駐金

る保命で等期容, なお。、√√」ませ込囲館のプロ 8.1~ 2000年10年10年2日では2000年1日 2000年1日 2000年1

こともできることも当典でよる主ともできる。

斎密のと改基の合製式しく迦蓴アサを小頭, へべ, パ

。るいてご 寛马用身

。6 きが to こと ができる。

オノム4車のm 4 0 7 ~ 8 , ノ製造アン野処焼ア製料 間代0℃~3 ,ケ囲離奥點のプ001~プ00 ,炎オJ

型の部が動です。 10115】消泡剤は、印刷、釜工時および硬化時に生 0ε

、茶ハーンマモ、茶ハーンモミト、おフノム除も付担害 恋いるれるが挙込附却否面界の等系ンロリン、系小リカカ て、おい的本具、水るい用いめゴヤク夬を凸凹の面表類 表で、1 といりが削は、印刷、釜工時に生じる皮 。される"竹拳な廃型活面界の等条マニリマ、系

れる竹萃込等廃やくじてゃなくそく、系ハーとてじょ

いりんて、おい的お具、なるい用いるかを許を踏るじ

マチ 、マイベン、マンハ木、イスシスイ、紅ブしょ底部

\*BUBH をおきれるれる。

マリシン、廃済許、廃諸曽、廃土禁合重焼、ブンカゴ要 込むぶぬ放眠熱葉掛小頭用イスジン、 ガま【 4 LLO】 ひょしょう

めふるきで見がき卦許のとな割頭、卦帯密, >なむでけ 対對値流の砂丸路燃業性計分類用イスで√、よる†用動き 廃薬充熟無 、わかさそのるパン、 六ま 。 るきかなくこる VI用フサイ合み貼る土以酥2おみま動1、対降整鵬地値 派のされこ。るれる竹拳は挙ょうて、ハヤスエ鳣胡래舜 高、ハトホンロリン、おフノと例本具の底性計計面界。る なら竹拳弦拳スケッワンソモエリな小頻, スケッワイミ ていホ , 却ブゴム附本具のスカッロ。るれる判準な等部 脚素無、Aビンロリマ、削樹ンロリマ、おフコと岡本具 の底真疣数育。るれる竹拳な等め合小型殖垂、ムヤニミ 小下小猶木、Aやぐれた麵場、Aやぐ木や▽麵場、一く も、モミハア、カリン、 ムウリバ媚ンやモ、ムウリバ鏑

る刊举孙等院卦形面界 、 スペペワ 、 廃連充辦すびよは数 無 、おえ例、おいし と降整鵬債務 。いしませきでで鵬宜 面を卦値派の砂知路激難卦小颠用イスジン, ゴンな合製 る卡市釜 30歳象校でとなイーにペモーカ ノーにペーリ 動用イスジン 、試え例 、灯隆壅矚卦健斎 。 るきずぶくこ

ペス、イーに√3ス、イーに一そ一口多隣放 るや砒素を廃棄職値添ぶるち、めれの塾師の封値添、お 

末税払よこるあず [玄脈すつ°る 2 ブゴ (1atemosi V ble

され恵述の子、よ合製る卡用動アンコセント。 るれらむ 挙込等々でそとンソセワナ、々でそとンホーカ ノンセヤ

出類、イベイドトバハゼスじで、一口エトリてスで、、

ーリサ・ベジオトア 、ベーリサ・ベニアジロサビ 、一 パヤ・ソニアジロやて、おうフリム隆色等。 るきずきょ

こる卡用動アンメセベト , アミ吡多酸色養知る考되酵魚

。さあれ合製るない要心が風印の回機を、手

「0111」また、このようないジスト用硬化性難燃組

などは即期する場合、一回の回一、合製るで帰申ひとな

就基ま砂丸は微難性小動用イスジンのこ 、ひむ>却な更

鬱伏泺園よる永野を部量貿3 . f 。& & むす 不以部量貿 る

状式の式る下と類群なそよのこ、式ま。るな〉下やご用

動、J面でよる場所や赤塗のへ砂壊板とるあず連絡なぐ

1,000~500,000mPa·state 1,000.

おうしま枝の更 いしませなのる下滴睛さよるない[宝

67

・I 公派固の代以製容數 声、計量用動の製容數 育いしま

添 , セハモ , おって 5 B 本具の 廃東 表 数無【 8 I I 0】

即。るれる刊学科等人でてモノエフ・ハーロガロと、ハ ーロテホハチでーナェョナ ハデーエハモトしチンしゃ 考びなくこるで成添る廃成添の等廃基付對蓄密、廃り

ルが少なく、取扱い性にも優れたFPC基板とすることができる。また、例えば、多層プリント配線基板の層間の絶縁樹脂層として使用してもよい。

【0123】露光に用いられる活性光は、公知の活性光源、例えば、カーボンアーク、水銀蒸気アーク、キセノンアーク等から発生する活性光が用いられる。感光層に含まれる光重合開始剤(C)の感受性は、通常、紫外線領域において最大であるので、その場合は活性光源は紫外線を有効に放射するものが好ましい。もちろん、光重合開始剤(C)が可視光線に感受するもの、例えば、9,10ーフェナンスレンキノン等である場合には、活性光としては可視光が用いられ、その光源としては前記活性光源以外に写真用フラッド電球、太陽ランプなども用いられる。

【0124】現像液には、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、リン酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、アンモニア、アミン類などのアルカリ水溶液を使用することができる。

【0125】本発明のレジスト用硬化性難燃組成物は、感光性ドライフィルムの感光層に使用することもできる。感光性ドライフィルムは、重合体フィルムなどからなる支持体上に、レジスト用硬化性難燃組成物からなる感光層を有するものである。感光層の厚みは $10\sim70$  μ mが好ましい。支持体に使用される重合体フィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、脂肪族ポリエステル等のポリエステレカルート、脂肪族ポリエステル等のポリオレフィン樹脂、ポリプロピレン、低密度ポリエチレン等のポリオレフィン樹脂からなるフィルム等を例示でき、これらのうち、ポリエステルおよび低密度ポリエチレンからなるフィルムが好ましい。また、これらの重合体フィルムは、後に感光層から除去する必要があるため、感光層から容易に除去可能であることが好ましい。これらの重合体フィルムの厚さは、通常5~ $100\mu$ m、好ましくは $10\sim30\mu$ mである。

【0126】感光性ドライフィルムは、レジスト用硬化性難燃組成物を支持体上に塗布し乾燥する感光層形成工程により製造できる。また、形成された感光層上に、カバーフィルムを設けることにより、支持体、感光層、カバーフィルムが順次積層され、感光層の両面にフィルムを有する感光性ドライフィルムを製造することもできる。カバーフィルムは感光性ドライフィルムの使用時には剥がされるが、使用時までの間に感光層上にカバーフィルムが設けられることにより、感光層を保護でき、ポットライフに優れた感光性ドライフィルムとなる。カバーフィルムとしては、上述した支持体に使用される重合体フィルムとしては、上述した支持体に使用される重合体フィルムと同様のものを使用でき、カバーフィルムと支持体とは、同じ材料であっても異なる材料であってもよく、また、厚みも同じであっても異なっていてもよい。

【0127】感光性ドライフィルムを使用して、プリント配線基板に絶縁保護被膜を形成するためには、まず、

感光性ドライフィルムの感光層と基板とを貼合する貼合 工程を行う。ここで、カバーフィルムが設けられている 感光性ドライフィルムを使用する場合には、カバーフィ ルムを剥がして感光層を露出させてから基板に接触させ る。そして、感光層と基板とを加圧ローラなどで40~ 120℃程度で熱圧着して、基板上に感光層を積層す ス

32

【0128】そして、感光層を所望の露光パターンが施されたネガマスクを介して露光する露光工程と、感光層から支持体を剥離する工程と、現像液で未露光部分を除去し現像する現像工程と、感光層を熱硬化させる熱硬化工程を行うことによって、基板の表面に絶縁保護被膜が設けられたプリント配線基板を製造できる。また、このような感光性ドライフィルムを使用して、多層プリント配線基板の層間に絶縁樹脂層を形成してもよい。なお、露光に用いられる活性光および現像液には、上述したものを同様に使用できる。

【0129】このようなレジスト用硬化性難燃組成物を使用すると、難燃剤を含み優れた難燃性を有するにもかかわらず、外観が美しく高い可撓性が保たれ、また光感度や現像性に優れ、さらに耐熱性、電気絶縁性、配線基板に対する密着性などの性能をも満足する硬化膜を形成することができる。そして、この硬化膜は、特に、透明性、難燃性、可撓性、電気絶縁性、外観に優れる。よって、FPC基板のような薄い配線基板に使用した場合でも、カールが生じず、電気的性能や取り扱い性にも優れた可撓性の良好な絶縁保護被膜を形成することができる。

## [0130]

0 【実施例】以下に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例にのみ限定されるものではない。

【0131】 [製造例1~3] 以下の製造例1~3において、カルボキシル基を有する感光性プレポリマー(A)を合成した。

【0132】 [製造例1] < EA-1>

ガス導入管、攪拌装置、冷却管および温度計を備えたフラスコに、旭チバ(株)製のビスフェノールA型エポキシ化合物(商品名"アラルダイト#2600") 291g、 40 ビスフェノールA: 129gおよび触媒としてのトリエチルアミン0.20gとを仕込み、150~160℃で1時間反応させ、軟化点97℃、エポキシ当量1000g/equivのビスフェノールA型エポキシ化合物を得た。これにアクリル酸30g、禁止剤としてのモノメチルエーテルハイドロキノン0.45gおよびエステル化触媒としてのトリフェニルホスフィン1.65gを仕込み、120℃で5時間反応させ、酸価1mgKOH/gの反応物を得た。さらにこれに、テトラハイドロ無水フタル酸168gを投入して120℃で酸価が100mg 50 KOH/gになるまで反応させた。この反応には3時間

は90mgKOH/gであった。 【0135】[実施例1~10、比較例1~4] (硬化

1>を得た。このものの粘度(25°C)は250ポイズ -AU>一マリホット対光源す合基小ぐキホハたの※0 3 直張分酸価が46mgKOH/gの固形分機度6 終ま初页アゴ震動をよこれづ失削な(1-m > 0 8 2 2) **バイセンス
東辺の基イーナて
ぐくト
ブバイセンス
加吸** 以始めたら再度加熱して、80℃で攪拌を続け、赤外線 不過心理脈の内器容忍因。式しแ添全 g 8 . I イーソウ そで躁ハモでで、、J 山勢アノ焼帆ウまび006ななむ年 獣。オノ人好多C\*トョ0.I 4各多くエバイぐキロ彳b -ハモビー1 ―どひよおハーしェマジキイトー d コさち 、(lom30 .2=) 3882 パーツリケアハキエ ぐキロドコー2アノムイーマリセア (をた) る卡斉会基 小シキロドコガよは (Iom8=) 8877 Iイーヤマ ベストベスロホストアノスイーナイベストでは 、(10 ma=)8078麵~卡コロゲハーロぞぇジブしょぬ合 3MVシキロドコジる卡斉含基小シキホハセ , (Ⅰom8 載、PTMG-850、分子量850) 2550g (= **が業工学小谷々上界) パーロリヤンソチャライテリホ** , 习器容态页式充齢を一サンでンロ、指更歴, 置葉牲寮 < I-AU> [2附彭嬽] 【8810】

を要した。これに落剤としてエチレングリコールモノメ テレエーティアをテート265gと三陸石油(株) 製のスーパーゲーケート100114gを投入し、エポキスーパーゲーは1800114gを投入し、エポキリフィークション「重等回の」とロック

るのでではよりエ1μmであった。 【0140】<積層物試験片の作製>上記感光性ドラインの。 20 フィルムのカバーフィルムを刺がし、膨光層を10°Cに

201~1 阿誠実記上と標刊のイルトでトラインが総としてが、101~1 阿誠生にしている。 201~1 阿遠北にいる。 201~2 日間 一名 201~2 日間 201~2 1 日間 201~2 1

用した。 【0138】 繋硬化性樹脂(E)としては、ピフェニト型上光キシ樹脂VL6121H(油化シェルエポキシ株型と対け、製造や連媒(F)としては、メルルや対象)を使用した。

加熱し、一方、評価用基板を60℃に加温し、感光層と 評価用基板とを、加圧ロールを具備したラミネーターで 貼合し、積層物試験片を得た。なお、評価用基板として は、下記の(1) および(2) を使用した。

- (1) 鋼箔(厚さ $35\mu$ m)を片面に積層したポリイミドフィルム(厚さ $50\mu$ m)からなるプリント基板 [ユピセル(登録商標)N、宇部興産株式会社製〕を1%硫酸水溶液で洗浄し、水洗後、空気流で乾燥したもの。
- (2) 25 μ m 厚ポリイミドフィルム [カプトン (登録 商標) 100H、東レ・デュポン株式会社製]

【0141】 <積層物試験片の露光、現像、熱硬化>得られた各積層物試験片を、メタルハライドランプを有する露光機 [オーク(株)製〕HMW-680GWを用いて $500mJ/cm^2$ で露光した。次に、30Cの1質量%炭酸ナトリウム水溶液を30秒間、続けて30Cの水で30秒間スプレーすることにより、未露光部分を除去し現像後、150C、30分の加熱処理を行い、銅張り積層板(評価用基板(1)を使用)とポリイミド積層板(評価用基板(2)を使用)を得た。

【0142】なお、光感度、現像性の評価試料の作製時 20 には、ネガパターンとしてストーファー21段ステップ タブレットを用いて露光した。はんだ耐熱性の評価試料 の作製時には、ネガパターンとして $4 \text{ cm} \times 6 \text{ cm}$ の範 囲に $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ の両手形と2 cmの長さの1 mm/ 1 mm(ライン/スペース)の銅箔が残るものを使用した。また、電気絶縁性については、ネガパターンとして IPC(Institute for Interconnecting and Packaging Electronic Circuit) 規格のIPC-Cを使用した。その他の評価試料の作製時にはネガパターンを使用しなかった。

【0143】<物性評価>物性評価は以下のようにして 実施した。結果を表2に示す。また、下記の各評価にお いて、「燃焼性」、「屈曲性」については、ポリイミド積 層板について評価し、電気絶縁性については市販基板

(IPC-C) に上記実施例  $1 \sim 8$ 、比較例  $1 \sim 4$  の各 硬化性難燃組成物からなる層(層の厚み 4 0  $\mu$  m)を設けたものを使用した。その他の各評価は銅張り積層板について評価した。

# 【0144】〔評価項目〕

#### ・燃焼性

試験片は、以下の方法で作成した。厚み25μm、200mm×50mmのポリイミドフィルム(東レデュポン製,カプトン100H)の両面に、厚みが40μmの硬化性難燃組成物層を設け、その後、500mJ/cm²でUV照射後、150℃、30分で熱硬化した。この試料を70℃で168時間状態調整した後、260℃のサンドバスにて10秒のソルダーショック処理を行ない難燃試験用の試料とした。燃焼特性は米国のUnderwriters Laboratories Inc. (ULと略す)の高分子材料の難燃性試験規格94ULーVTM試験に準拠した方法で難燃 50

性を評価した。

【0145】なお、表2中の「VTM」および「NO T」は、以下の基準による。

36

「VTM-0」:下記の要求事項をすべて満足するもの (1)全ての試験片は、各回接炎中止後10秒を越えて 有炎燃焼しない。

- (2) 各組5個の試験片に合計10回の接炎を行ない、 有炎燃焼時間の合計が50秒を超えないこと。
- (3) 有炎または赤熱燃焼が125mmの標線まで達し10 ないこと。
  - (4) 有炎滴下物により、脱脂綿が着火しないこと。
  - (5)第2回目の接炎中止後、各試料の有炎と赤熱燃焼の合計は30秒を超えないこと。
  - (6) 1組5個の試験片のうち1個のみが要求事項に適しないとき、または有炎時間の合計が51秒から55秒の範囲にあるときは、更に5個の試験片を試験し、すべてが(1)から(5)を満足すること。

【 0 1 4 6 】 「 V T M ~ 1 」 : 下記の要求事項をすべて 満足するもの

- 20 (1)全ての試験片は、各回接炎中止後30秒を越えて 有炎燃焼しない。
  - (2) 各組5個の試験片に合計10回の接次を行ない、 有炎燃焼時間の合計が250秒を超えないこと。
  - (3) 有炎または赤熱燃焼が125 mmの標線まで達しないこと。
  - (4) 有炎滴下物により、脱脂綿が着火しないこと。
  - (5) 第2回目の接炎中止後、各試料の有炎と赤熱燃焼 の合計は60秒を超えないこと。
- (6) 1組5個の試験片のうち1個のみが要求事項に適 30 しないとき、または有炎時間の合計が251秒から25 5秒の範囲にあるときは、更に5個の試験片を試験し、 すべてが(1)から(5)を満足すること。
  - 【 0 1 4 7 】 「V T M 2 」: 下記の要求事項をすべて 満足するもの
  - (1)全ての試験片は、各回接炎中止後30秒を越えて 有炎燃焼しない。
  - (2) 各組5個の試験片に合計10回の接炎を行ない、 有炎燃焼時間の合計が250秒を超えないこと。
- (3) 有炎または赤熱燃焼が125mmの標線まで達し40 ないこと。
  - (4) 有炎滴下物により、脱脂綿が着火しても良い。
  - (5)第2回目の接炎中止後、各試料の有炎と赤熱燃焼の合計は60秒を超えないこと。
  - (6) 1組5個の試験片のうち1個のみが要求事項に適しないとき、または有炎時間の合計が251秒から255秒の範囲にあるときは、更に5個の試験片を試験し、すべてが(1)から(5)を満足すること。

【0148】「NOT」:以上のクラスいずれにも合格 しない場合

| 【0149】・光感度

のまいおれるめ腐れ小変>全:◎\*

のまるいではかで変化しているもの

のよう水陸沿満未%01の類小頭:△

のき式水帳31的面全粒瓤小頭:×

子、娑式へ剁閒代 I え帆を迅雷流直V00 I アご撃 Ji 2 縁抵抗値の測定は、処置前後の基板を J I S・C 5 0 I 園吹の二、J 置城間朝 2 6 I ブバおコ不浸囲霧の% 0 0 対外動各の4~1.阿雄出びよは8~1.阿誠実、引土(く 市販の基板(IPC規格)のIPCーC(衛型パター 

。式へな行ブゴ指縁酵浸電で煮状砒阳玉雷の

(嚶乳の胃線焼砂膏蘇) [2 | 砂線焼] 【 4 8 1 0 ]

(粘度20,000mPa·s) 冬、評価用基板上に乾 --{ゴルカウ2 、I 网雄出ひよは 6 、8 、2 、I 网誠実

。式し赤鐘のよび瞬間ペーリセスで聞いそスエリキェジ 燥後の腹厚がおよそ40μmになるように、150メッ

エ2μmであった。評価用基板としては、上述した せ、積層物試験片を作製した。感光層の最終膜厚は40 金製造で代0℃、3°0√3端類型小動式J市塗

OL

0.0 E

0.8

0.1

0.01

0.1

10.0

0.1

0'01

0°L

0.01

0.4

0.01

0°Þ

め1と同様に評価した。結果を表2に示す。 ● ではいているはは、よい日本を(1)ではは(1)

[9910]

∠ε

光、3314高社機関のイベンでもたぐテスのご、水を示 **丁茂県のイベンでもたベテス、お園園光。式し画語を裏** 感光の砂板を拠ますることにより、硬化性嫌機組成物の光感 イベンでもて、マスの類小郵光されるカ沢コ上球圏骸の 張陽式れる軒、娑野処敷更、光霧、は重づ上は結まイマ **ソヤサヤビモス母ISーヤてーイスフリュベーセパサネ** 

【0150】・現像性 。す示なるこれ高松麴麴

である下辺が最後にた。 表2中の路号は以下を示す。 状の類鐘の影式おさ劇既聞代I で 特条の5mo入g x S A 本格を現像液として用いて温度30°C、スプレー圧 10 ウリイヤ麵場%量費 I 3)報象期 , ブバは3)報酬精洩憑光

のきたきで剝貶:○

0. 战干苦私 0. 類劍賬:△

る古私の数劇既:×

お田田・【ISIO】

。式~關多無斉の小白の鄭小颠でではは一次 180 8 1 ア J J I 関係を関いるなる体圏光線、多球圏暦7 ミトリホ

。J なか自の類が動:○

。0(表外白の類小)動:×

密3 "マケア の調小頭のきのむかちーロでやくべ、べ イトサεガよはハイトサIパラパラ ,フノンハイトサI そろことがよく一口へ間低りてコばぶんだのつ。092を JIS・C-6481の試験法に準じて、鍋張り積層板 【0152】・はんだ耐熱性

0.1

0.01

54

	let.÷	<b>*</b> ***						淫】	*					。ふつ即籍取呼い記令総会	<u></u> -
	<b>阿</b>	<u> </u>						1619	rae		·		<del></del>	<b> </b>	1
Ť	£	7	ŀ	10	-6	8	Ĺ	9	ç	tr	3	ζ.	ı		·
		34.0	0.46	τ			-			20.0	34:0	340	34.0	EV-1	
0.81	30.0			0.81	16.0	0.81	30.0	30.0	30'0	o.o.r				I-AU	(∀)
120				0.6	12.0	120				•				2-AU	
		0.8	0.8								0.8	0.8	0.8	. 010年亡8・十一つになる人子学工	
0.61	071			0.6	0.8	14.0	14.0	14.0	14.0	0°61				<b>→トキントケット・EB-1290K</b>	(8)
0.1	1.0	5.0	5.0	0.1	0.1	0.1.	0.1	0.1	0.1	0,1	20	20	20	(041)1-株金麗合憲法	
0.1	0.1	20	20	1.0	0.1	σι	0"1	0.t	0.1	۵î	20	20	20	(T-8A3)S-麻然關合實法	(၁)
0.1	0.1			0.1	0.1	0.1	0.1	0.t	01.	0.r				(k8f人に小はハント)C-東袋園会園米	
22.0	250		0.81	220	22.0	22.0		55.0	0,55	0.81			18.0	ムウニミハマが着木	<u> </u>
		0'81		220	0.2Z		25.0					0.81		そ響き々でもどうた	(ta)
											0.81			ン人で口歩いて守人で	
	22.0	18.0				22.0	22.0	22.0	550	0.61	0.81	0.81	0.81	TE⊐—16060	
					0.41									29 r 58 ላ <del>-                                  </del>	(20)
				0.81							_			\$81584(—%***	

【2表】

0.1

0.01

0.1

0.01

0°G

0.1

001

**9**0

[9910]

谢禄〈牛木工

00Z-Xd

 $(\exists)$ 

(3)

(EG)

0,1

100

0.8

0.01

S.A

100

g þ

0.01

51

40

		燃烧性	光感度	現像性	屈曲性	はんだ	耐熱性	絶縁抵抗	
	<b></b>	94VTM		·	<u>ļ</u>	1サイクル	3サイクル	処置前(Ω)	処置後(Ω)
	実施例1	VTM-0	12	0	0	.60	<b>O</b>	1.6×10 <sup>14</sup>	2.3×10 <sup>11</sup>
	実施例2	VTM-0	11	0	Δ	<b>©</b>	0	8.1 × 10 <sup>13</sup>	4.4 × 10 <sup>10</sup>
}	実施例3	VTM-0	10	0	0	. 0	٥	1,6×10 <sup>14</sup>	B.1 × 10 <sup>10</sup>
	実施例4	VTM-0	11	0	0	0	-0	3.8 × 10 <sup>14</sup>	4.5 × 10 <sup>10</sup>
	実施例5	VTM-0	9	0	0	0	0	1.5×10 <sup>14</sup>	2.9×10 <sup>11</sup>
試験例1	実施例6	VTM-0	9	0	0	<b>©</b>	Δ	4.8 × 10 <sup>14</sup>	8.6 × 10 <sup>9</sup>
(フィルム)	実施例7	VTM-0	8	0	O .	۵	0	4.4 × 10 <sup>14</sup>	6.9×10 <sup>10</sup>
	実施例8	VTM-0	10	0	0	<b>©</b>	. 0	7.5 × 10 <sup>13</sup>	2.9 × 10 <sup>12</sup>
	実施例9	VTM-0	14	. 0	0	0	0	3.0 × 10 <sup>13</sup>	8.7 × 10 <sup>11</sup>
	実施例10	VTM-0	14	0	Δ	0	0	4.1 × 10 <sup>13</sup>	1:6 × 10 <sup>12</sup>
	比較例1	МОТ	12	- 0	×	0	Δ	8.0×10 <sup>13</sup>	4.6×10 <sup>10</sup>
	比較例2	NOT	12.	0	×	0		3.8 × 10 <sup>14</sup>	2.2×10 <sup>11</sup>
	比較例3	NOT	8	0	×	0	Δ	6.0 × 10 <sup>12</sup>	4,9 × 10 <sup>10</sup>
	比較例4	TON	10	0	0	0	×	5.6×10 <sup>12</sup>	4.6 × 10 <sup>10</sup>
•	実施例1	VTM-0	13	0	0	0	0	2.1×10 <sup>14</sup>	8.3 × 10 <sup>10</sup>
	実施例2	VTM-0	12	0	0	٥	0	1.7×10 <sup>18</sup>	.4.9 × 10 <sup>1t</sup>
試験例2	実施例8	. ∧LM-0	- 10	0	0	0	0	7.5×10 <sup>13</sup>	6.0 × 10 <sup>11</sup>
(インケ)	実施例9	VTM-0	10	0	0	<b>©</b>	0	3.0 × 10 <sup>13</sup>	8.7 × 10 <sup>31</sup>
	比較例1	NOT	12	0	×	<b>O</b> .	Δ.	5.0×10 <sup>14</sup>	8.6 × 10 <sup>10</sup>
	比較例2	NOT	12	0	×	<b>9</b> .	0	8.9 × 10 <sup>12</sup>	9.6×10 <sup>6</sup>

# [0157]

【発明の効果】本発明のレジスト用硬化性難燃組成物 は、優れた難燃性と可撓性、そしてはんだ耐熱性を有す る保護膜の形成ができ、特にFPC用カバーレイ、ソル ダーレジスト等の形成に好適に用いることができる。

# フロントページの続き

(72) 発明者 小暮 栄吉

神奈川県川崎市川崎区千鳥町3番2号 昭 和電工株式会社総合研究所川崎研究室内

(72) 発明者 山田 健一

神奈川県川崎市川崎区千鳥町3番2号 昭 和電工株式会社総合研究所川崎研究室内 Fターム(参考) 2H025 AA00 AA10 AB11 AB15 AC01

ACO5 ACO6 ADO1 BC13 BC45

BC74 BC83 BC85 CB30 CC17

CC20

5E314 AA27 AA32 CC15 FF06 FF19

GG10 GG26

```
【3. 更朱龤】
                                   。砂坂路燃難が野田 / スペイる
する窓部をよこるあでぬ合かイーン(6×)(6×)(2を)なまれぐキホハセな(
A) ーマリポンと對光額 56前, J 存合なる (D) 降中計型機嫌む含を燃合かぐキホエ外素
臭ひよは砂合少属金麻水よろうな少、5将林锦樹型小頭光む含多(2) 廃設開合重光ひよ
、 前記感光性プレポリマー (A) を除くエテレン性不飽和基を有する化合物 (B)、お
A) ーマ (ホリて が光潮 る下 育る基 端末 咕頭 木 かく マキ こる 下来 由 コーケ ( チェス ( ヤマ
                                                 【【取水龤】
                                            【囲踊の水龍福科】
                                               【客內の五醂】
                                             更変 【新式五醂】
                                  囲命の永龍指執【各目更泰校五献】
                                       書略 即【 字 蘇 書 褒 校 五 醂 】
                                               【『玉鰈鰈玉』】
                                (7.8.8002) 日7 民8 年71 50 平 【日出點】
                                               【丰經網正量】
                                                H O 2 K
                                   D
                                           3/58
                                     209
                                          720/7
                                                C 0 3 E
                                     2 1 9
                                           ₱00/L
                                                C 0 3 E
                                                 C 0 3 E
                                     I 0 9
                                           ₹00/2
                                                   [EI]
                                                 H 0 2 K
                                           3/28
                                                C 0 3 E
                                           7/027
                                                 C 0 3 E
                                          ₹00/८
                                         【別「策酸代稿壽麴囯】
                             (61/879-2007d)61/879-7007 躓 執 【 音 果 躓 用 】
                               (91.8.8002) 日91 艮(李31 坂平【日開公】
                            【A 智 图 2003-84429 (P2003-84429A)
                                (2.6.8002) 日2月8年71 海平【日於終】
                                     公公、 赛門陪 8 票【公 型門陪】
                   撮影の五齢るよ习宝肤の2の条71業独情部【限離操公】
```

路微難掛小頭用イスでくの赤馬刀I原永龍、でする幣許多とこるあずる\HONSm0 5 I~8xm弱役独国の隣合から一つUグイ(をと)ともつもるを育る基へにもおれた語前

小頭用イスシンの鎌語可<u>なお式ま上</u>原水構,るする燃料をよごむ含まる燃合かイーンUV て (そく) ンセッセる卡声を基小シキホハホの下以 s / HO M s m O G I ,土以 s / HO Nam0 a な耐鱈、とぬ合かイーレリセグで(たた) ンセロウるを育を基れぐ弁だれたの獣 来3 / HON 8 m 0 9 , 土以 3 / HON 8 m 6 祉 m 6 M ( W ) 一 ▽ U ボ ∪ で 型 光 恐 屈 前 【8 鄭永 [ ]

【身更永壽】 。唠魚路繳蘸對

。财故路懋難出孙野用了

イスシンの海馬コ1更水龍るあずは林副樹型小頭線X、海は林間樹型小頭用イスシン島前 【3煎水醋】

。唠如路燚踱到小题用

【 3 更 永 請 】

\*通信は性物能と禁重合触媒とを含有することを特徴とする需求項1~5のいずれかに記録

のレジスト用硬化性難燃組成物。

#### 【請求項7】

前記レジスト用硬化性樹脂材料が、熱硬化性樹脂材料である請求項1に記載のレジスト用硬化性難燃組成物。

### 【請求項8】

有機溶媒が含まれていることを特徴とする請求項1~<u>7</u>のいずれかに記載のレジスト用硬化性難燃組成物。

#### 【請求項9】

前記水和金属化合物の熱分解時の吸熱量が400J/g以上であることを特徴とする請求項1~8のいずれかに記載のレジスト用硬化性難燃組成物。

### 【請求項10】

前記水和金属化合物が、水酸化アルミニウムおよび/または水酸化マグネシウムである請求項1~9のいずれかに記載のレジスト用硬化性難燃組成物。

#### 【請求項11】

前記水和金属化合物が、層状結晶構造をなし該結晶層間に水和アニオンを有するハイドロタルサイトもしくはハイドロタルサイト類化合物である請求項1~<u>10</u>のいずれかに記載のレジスト用硬化性難燃組成物。

### 【請求項12】

前記水和金属化合物が、前記レジスト用硬化性樹脂材料100質量部に対し10~100 質量部配合されていることを特徴とする請求項1~<u>11</u>のいずれかに記載のレジスト用硬 化性難燃組成物。

## 【請求項13】

前記臭素化エポキシ化合物が、エポキシ当量200~3,000、臭素含有量40~60 質量%のテトラブロムビスフェノールA型エポキシ樹脂であることを特徴とする請求項1 ~12のいずれかに記載のレジスト用硬化性難燃組成物。

#### 【請求項14】

前記臭素化エポキシ化合物が、臭素含有量30~60質量%の多官能エポキシ(メタ)アクリレート化合物であることを特徴とする請求項1~<u>12</u>のいずれかに記載のレジスト用硬化性難燃組成物。

#### 【請求項15】

前記臭素化エポキシ化合物が、前記レジスト用硬化性樹脂材料100質量部に対し10~ 80質量部配合されていることを特徴とする請求項1~<u>14</u>のいずれかに記載のレジスト 用硬化性難燃組成物。

#### 【請求項16】

前記難燃性付与剤が、さらにリン酸エステル化合物を含むことを特徴とする請求項 I ~ 1 5 のいずれかに記載のレジスト用硬化性難燃組成物。

#### 【請求項17】

前記リン酸エステル化合物のリン原子が5個のものである請求項<u>16</u>に記載のレジスト用硬化性難燃組成物。

# 【請求項18】

前記リン酸エステル化合物が、芳香族基を有するものである請求項<u>16または17</u>に記載のレジスト用硬化性難燃組成物。

### 【請求項19】

前記リン酸エステル化合物が、レジスト用硬化性樹脂材料100質量部に対し0.5~40質量部配合されていることを特徴とする請求項<u>16~18</u>のいずれかに記載のレジスト 用硬化性難燃組成物。

# 【請求項20】

粘度が 5 0 0 ~ 5 0 0 , 0 0 0 m P a · s (2 5 °C) であることを特徴とする請求項 1 ~ <u>1 9</u> のいずれかに記載のレジスト用硬化性難燃組成物。

### 【請求項21】

請求項 1~200~ずれかに記載のレジスト用硬化性難機組成物が硬化したことを特徴とする硬化的。

【33更水譜】

こるで許含なと降色書と磯魚解機難掛小頭用イスでくの雄馬习れれずいのよる~『更末龍

。 4 ペトるもろ独特をろ

請求項1~2000/ずれかに記載のレジスト用硬化性難燃組成物または請求項22に記載のインケで請求項1~2000/ずれかに記載のレジスト用硬化性難燃組成物または22に記載のイントでの基度をあるイントを、基板上に10~100μmの厚みとした後、露光および現像後、熱硬化されては、5~70μmの両からに後、露光およいができます。

**【部外国の本では、1000年では、1000年では、1000年では、1000年では、1000年には、1000年には、1000年には、1000年には、1000年には、1000年には、1000年には、1000年には、1000年には、1000年には、1000年には、1000年には、1000年には、1000年には、1000年に、** 

。ムハトワトライる下と衝熱をよこる下声コ土本許支

【33頁を請してとことを特徴とする語を頂していてハアハトに記載のドライントハルであることを特徴とする語を頂しませばいません。

A。 【請永項26】

する感光層形成工程を有することを特徴とする感光性ドライフィルムの製造力法。【請求項27】

卡 5 敷 寺 る ム さ な な ぬ 放 貼 燃 難 出 り 取 り マ マ い か 爺 霜 ゴ か 水 下 い の <u>0 2 ~ 1</u> 更 束 情

。顯磁翳界廢硼 S 【82更來 請】

【83)東朱龍】

基縣踊インリとれてできるであるとこるを許る類数難界縁略の嫌語习了2更な龍

。录

風穴口語や両寸のにいめ寄達とするプリント配線財産の機能なよる 開き、 線光面や霧光上部で、霧光上部をの出露上部に、露光面や潜傷になるが 「調き通」のサガないの露光面を指していままれる。 【調き通」と